Année 1962

N° d'ordre : 290

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jean-Claude BRUNIE

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Étude de quelques propriétés particulières de cétones et d'alcools secondaires γ - ethyléniques.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Septembre 1962

devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE,	Président
J. JANIN	Membres du Jury
J. CHOPIN	Membres du Jury

Année 1962 N° d'ordre : 290

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jean-Claude BRUNIE

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Étude de quelques propriétés particulières de cétones et d'alcools secondaires γ - ethyléniques.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Septembre 1962

devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE, Président

J. JANIN
J. CHOPIN } Membres du Jury

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0037

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD.

Doyen.

M. GAUTHIER Henri.

Assesseur.

M. BRACONNIER.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD Henri	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Professeurs (suite)

MM.	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
	MERLIN	Chimie analytique

Professeurs sans chaire.

MM.	GAUME	Physique
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée

Maîtres de Conférences.

Mle	MAITROT	Physique
MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	BERGEON	Physique C. S. U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
	LUBET	Physiologie

Maîtres de Conférences Adjoints.

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX

Secrétaire Principal.

M. BURNET.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE

DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

A MES ENFANTS,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

Le présent travail a été effectué de 1959 à 1962 au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Nous remercions Messieurs les Professeurs J. JANIN et J. CHOPIN pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail ainsi qu'à Monsieur A. FOURNET, Directeur du Centre de Recherches de St-Fons, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à notre égard.

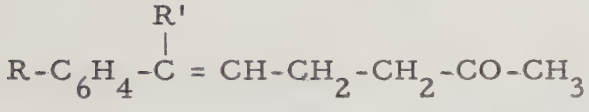
Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous remercions également le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur Semet pour sa collaboration aussi amicale que dévouée

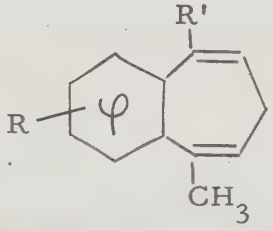
Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION.

Le but initial de notre travail était l'étude de la préparation et de la déshydratation de cétones γ-éthyléniques δ -arylées (I) en vue d'obtenir des hydrocarbures benzocyclohepténiques (II) :

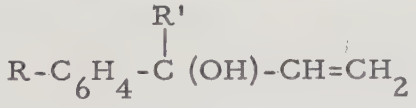


(I)



(II)

Pour obtenir les cétones nécessaires, nous avons appliqué la réaction de Carroll, c'est-à-dire l'action de l'acétylacétate d'éthyle sur les alcoylvinyl-arylcarbinols :



C'est l'objet du Chapitre I et du Chapitre II.

Or, la cyclodéshydratation des cétones γ-éthyléniques précédentes ne conduit pas, ainsi que nous l'avons constaté par l'emploi de réactifs acides, aux hydrocarbures cherchés car la cyclisation ne s'effectue pas au niveau du carbone nodal, situé en ortho de la chaîne latérale, mais procède :

a) par une condensation préalable entre le groupe carbonyle et le chaînon carboné du groupe alcoyle, contigü au carbone éthylénique juxtanucléaire ;

b) suivie immédiatement d'une déshydratation.

Le résultat de ces transformations est finalement l'obtention d'alcoyl-dihydro-(2, 5) et (-4, 5) biphényles dont la préparation et la détermination de la constitution sont consignées dans le Chapitre III.

Les méthylcétones γ-éthyléniques δ -arylées ont été aussi transformées en alcools secondaires γ-éthyléniques correspondants :

$$R\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{R'}{\overset{|}{C}}=CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3$$

En soumettant ces alcools à l'action déshydratante de l'acide polyphosphorique, il n'y a pas cyclisation, fait inattendu, mais isomérisation en cétones saturées :

$$R\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{R'}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

ainsi que nous l'indiquons dans les Chapitres IV et V.

Enfin, dans le Chapitre VI, nous avons envisagé la déshydratation des alcools secondaires saturés :

$$R\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{R'}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3$$

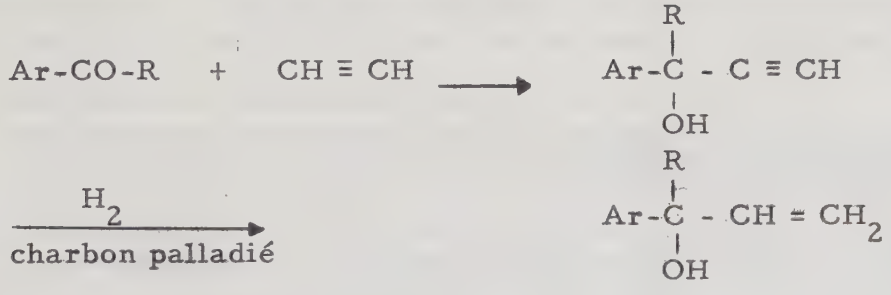
qui se fait avec cyclisation et formation de polyalcoyltétrahydronaphtalènes, capables d'être déshydrogénés en polyalcoylnaphtalènes.

CHAPITRE I

PREPARATION D'ALCOYLVINYLCYCLOHEXYLCARBINOLS et D'ALCOYLVINYLARYLCARBINOLS.

A - BIBLIOGRAPHIE

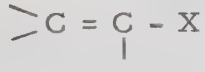
Les alcoylvinylcyclohexylcarbinols ainsi que les alcoylvinylarylcarbinols étaient préparés jusqu'à ces dernières années par éthynylation des cétones correspondantes, elle-même suivie d'une semihydrogénation catalytique de la triple liaison :



Les magnésiens vinyliques, en raison du faible rendement de leur préparation, n'avaient guère reçu d'application en synthèse avant 1957.

La préparation du chlorure de vinylmagnésium fut décrite pour la première fois par NORMANT (1) et signalée à la même époque par ROSEMBERG (2).

Depuis, la réaction a été étendue à de nombreux dérivés de structure:



où X désigne un halogène (chlore ou brome) (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11).

Remarquons enfin qu'après que PAPA (12) eût décelé l'activité hypnotique et anesthésique des carbinols non saturés, une étude fut entreprise sur les vinylcyclohexanols (13) dont l'activité se révéla négligeable en regard de celles des éthynylcarbinols.

B - PARTIE THEORIQUE

L'attaque du magnésium par le chlorure de vinyle en milieu tétrahydrofurannique est fortement exothermique. On réglera l'addition de la solution de chlorure de vinyle de façon que la température du mélange réactionnel se maintienne vers 40-50°. Dans ces conditions, les réactions secondaires de duplication et de dismutation restent faibles.

Le tétrahydrofuranne employé a été au préalable séché sur KOH ou K_2CO_3, puis distillé une ou deux fois sur sodium et conservé sur ce dernier. Les proportions relatives du dérivé halogéné et du tétrahydrofuranne semblent sans importance sur le rendement.

L'effet du solvant, si important dans les réactions magnésiennes, est encore mal connu (14). Il est probable que la propriété de former des complexes de coordination, grâce au doublet électronique de l'oxygène, joue un rôle important pour le tétrahydrofuranne, mais le mécanisme réactionnel reste bien obscur

Enfin, une amélioration considérable du rendement est liée à l'utilisation de copeaux de magnésium de dimensions beaucoup plus réduites et d'épaisseur plus faible que celles du magnésium commercial.

Certains des alcoylvinylcyclohexylcarbinols que nous avons préparés ont été signalés récemment par MARCOU et NORMANT (15) par utilisation du chlorure ou du bromure de vinylmagnésium et par CHACO (16) par éthynylation, suivie d'une semihydrogénation sur carbonate de calcium palladié.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

I - Mode opératoire

Nous avons employé la méthode décrite par NORMANT (1). Sous réserve de faire intervenir le magnésien vinylique avec un excès d'environ 25 % et d'employer le magnésium spécial précédemment décrit, la réaction de condensation s'effectue de façon satisfaisante avec un rendement de 70 à 85 %. Avec le magnésium ordinaire, le rendement est seulement de l'ordre de 50 à 60 %, ce qui est le cas pour les quatre premières manipulations qui vont suivre.

L'appareil se compose d'un ballon de 1 litre à 4 cols rodés, muni d'une boule à brome de 250 ml, d'une gaine thermométrique, d'une agitation centrale et d'un réfrigérant ascendant à boule (équipé d'un tube desséchant à chlorure de calcium) et dans lequel une pompe centrifuge assure la circulation d'une saumure à -25°C. Avant d'être dissous dans le tétrahydrofuranne anhydre, le chlorure de vinyle, puisé dans une bouteille métallique, sera desséché sur deux colonnes à chlorure de calcium.

Après avoir placé le magnésium dans le ballon, on le recouvre d'une quantité suffisante de tétrahydrofuranne pour effectuer l'affleurement, puis l'on ajoute par la boule à brome, quelques ml de la solution de chlorure de vinyle ainsi que quelques gouttes de bromure d'éthyle. Le démarrage de la réaction est assuré par une lampe qui pourra éventuellement fournir un chauffage d'appoint. La réaction démarre plus ou moins rapidement : la température s'élève vers 50° tandis que peu à peu le milieu réactionnel prend une coloration brune caractéristique. On pourra alors agiter doucement. L'addition s'effectue en 3 heures. Celle-ci terminée, on chauffe 1 h à reflux, puis on refroidit et l'on ajoute, à une température inférieure à 25°, la cétone étudiée, dissoute ou non dans le tétrahydrofuranne. Après la formation de l'alcoolate, on chauffera à nouveau à reflux pendant 1 h.

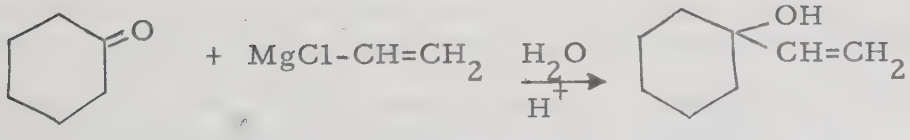
Après refroidissement, on effectuera l'hydrolyse au moyen d'une solution glacée d'acide acétique. La couche tétrahydrofurannique sera décantée tandis que l'on relarguera la couche aqueuse par le chlorure de sodium avant d'extraire par l'éther. Les solvants seront séchés sur sulfate de sodium puis distillés séparément afin de récupérer le tétrahydrofuranne.

Le résidu est distillé sous pression réduite.

Les carbinols vinyliques tertiaires obtenus sont en général des huiles limpides , excepté le vinyl-1 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol qui se présente sous forme solide.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Vinyl-1 cyclohexanol $C_8H_{14}O$



Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 200 ml
Magnésium commercial : 12 g (0,5 mole)
Chlorure de vinyle : 40 g (en excès)
Cyclohexanone (dissoute dans 70 ml de tétrahydrofuranne) : 46 g

Hydrolyse de l'alcoolate par 30 g d'acide acétique glacial (0,5 mole) et 200 g de glace.

On recueille à la distillation 30 g d'une huile incolore : $Eb_{19} = 74°$; $n_D^{25} = 1,468$; Rdt = 50 %.

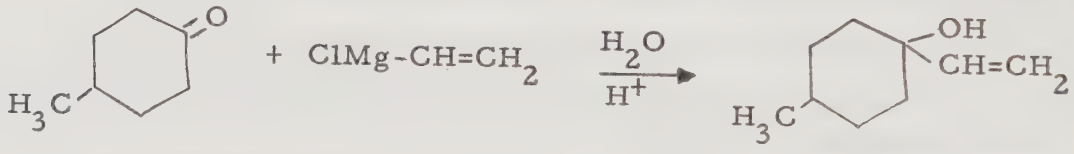
BERLIN (17) indique pour ce produit : $Eb_{11} = 65-66°$; $n_D^{20} = 1,4738$. Il a été signalé récemment par MARCOU (15) et CHACO (16).

Identification du résidu de distillation

Le résidu visqueux de la distillation précédente a été distillé : $Eb_{20} = 148°$. Nous pensons que c'est de la cyclohexylidènecyclohexanone produit par condensation sur elle-même de la cyclohexanone en excès, ce qui explique que nous n'en récupérons pas lors de la distillation. Ce résultat est en accord avec la littérature : $Eb_{20} = 148-150°$ (18).

Méthyl-4 vinyl-1 cyclohexanol $C_9H_{16}O$.

La p-méthylcyclohexanone utilisée a été préparée par oxydation sulfochromique du p-méthylcyclohexanol avec un rendement de 89 %, suivant la méthode décrite par PEZOLD et SCHRINER (19)



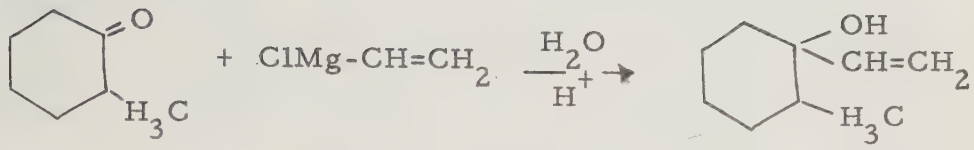
Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 250 ml
Magnésium commercial : 24 g (1 mole)
Chlorure de vinyle : 63 g (1 mole)
p-méthylcyclohexanone (dissoute dans 75 ml de tétrahydropyranne) : 86 g (M = 112)

Hydrolyse par 60 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 68 g d'une huile incolore : $Eb_{25} = 86°$; $n_D^{25} = 1,4668$; $d_4^{25} = 0,918$. Constantes en accord avec la littérature (20). Rdt = 50 %.

Corps signalé récemment par MARCOU (15) et CHACO (16)

Méthyl-2 vinyl-1 cyclohexanol $C_9H_{16}O$

L'orthométhylcyclohexanone utilisée a été préparée par oxydation sulfochromique de l'orthométhylcyclohexanol avec un rendement de 83 % (19).



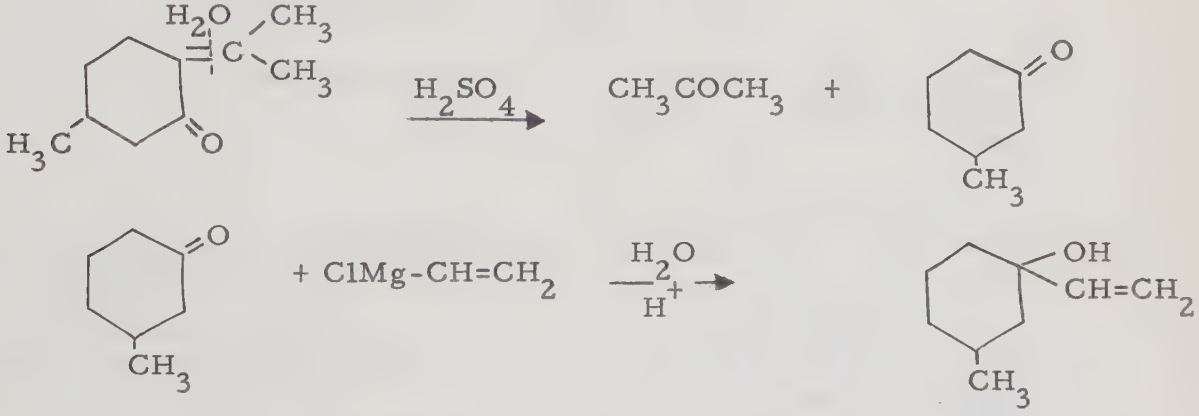
Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 250 ml
Magnésium commercial : 24 g (1 mole)
Chlorure de vinyle : 68 g
o-méthylcyclohexanone (dissoute dans 50 ml de tétrahydrofuranne) : 107 g

Hydrolyse par 60 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 85 g d'une huile incolore : Eb_{30} = 80-86° ; n_D^{25} = 1,4695 ; d_4^{25} = 0,927. Rdt = 64 %.

Corps signalé récemment par CHACO (16).

Méthyl-3 vinyl-1 cyclohexanol $C_9H_{16}O$

La méthyl-3 cyclohexanone a été obtenue par hydrolyse de la pulégone par l'acide sulfurique, selon la méthode décrite par ZELINSKY (21) et reprise par ARSAC (22), avec un rendement de 52 %.

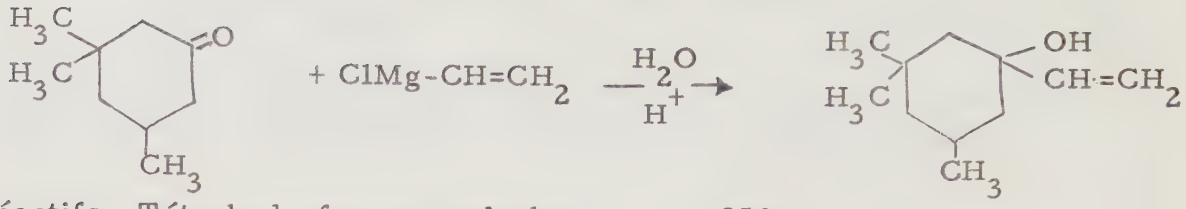


Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 250 ml
Magnésium commercial : 24 g (1 mole)
Chlorure de vinyle : 64 g
Méthyl-3 cyclohexanone : 100 g

Hydrolyse par 60 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 86 g d'une huile incolore : Eb_9 = 65-73° ; Rdt = 62%.

Corps signalé récemment par MARCOU (15) et CHACO (16).

Vinyl-1 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol $C_{11}H_{20}O$



Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 250 ml
Magnésium spécial : 24 g (1 mole)
Chlorure de vinyle : 66 g
Triméthyl-3,3,5 cyclohexanone : 140 g

Au cours de la condensation, le milieu réactionnel devient jaune et se prend en masse quand environ 75 % du composé antagoniste ont été ajoutés. Il y a redissolution au cours du chauffage ultérieur et obtention d'un liquide brun.

Hydrolyse par 60 g d'acide acétique et 400 g de glace.

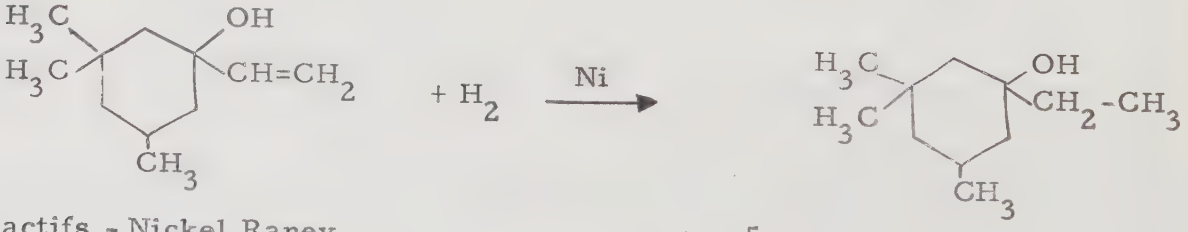
On recueille à la distillation 124 g d'une huile incolore à odeur camphrée prononcée : Eb_{11} = 77-86° qui cristallise dans le récepteur. Le rendement de 74 % est celui indiqué par MARCOU (15).

Cristaux blancs, F = 66° (éther de pétrole).

Analyse $C_{11}H_{20}O$: Calc. % : C 78,51 H 11,98
Tr. : 78,33 11,96.

Ethyl-1 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol $C_{11}H_{22}O$

Nous avons hydrogéné catalytiquement sur nickel Raney l'alcool vinylique précédent :



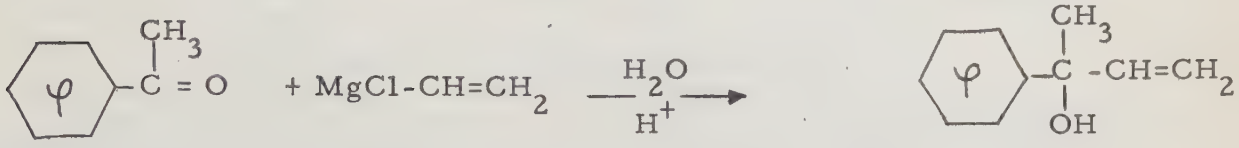
Réactifs - Nickel Raney : 5 g
Alcool à 95 : 100 ml
Vinyl-1 triméthyl-3,3,5 cyclohexanol : 10 g
Volume théorique d'hydrogène : 1,3 litres
Volume absorbé : 1,3 litres en 1 heure

On recueille à la distillation 8 g d'une huile incolore : Eb_{20} = 90-91° qui cristallise au fur et à mesure de son admission dans le récepteur. Rdt= 80%.

Cristaux blancs à odeur camphrée prononcée, F = 65° (éther de pétrole).

Analyse $C_{11}H_{22}O$: Calc. % : C 77,58 H 13,02
Tr. : 77,50 13,00

Phényl-3 butène-1 ol-3 $C_{10}H_{12}O$

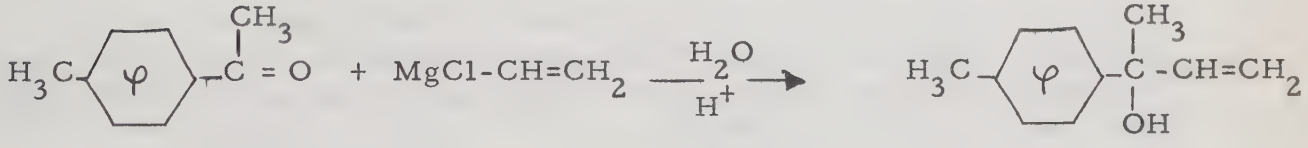


Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 300 ml
Chlorure de vinyle : 93 g (1,5 moles)
Magnésium spécial : 36 g (1,5 moles)
Acétophénone : 140 g

Hydrolyse par 90 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 120 g d'une huile incolore : Eb_{10} = 95° ; n_D^{25} = 1,530 ; d_4^{25} = 0,998 ; Rdt = 65-70 %.

Corps déjà signalé par Kh. V. BAL'YAN (23) qui indique : d_{20} = 1,0095; n_D^{20} = 1,5338.

p-Tolyl-3 butène-1 ol-3 $C_{11}H_{14}O$.



Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 300 ml
Chlorure de vinyle : 93 g (1,5 moles)
Magnésium spécial : 36 g (1,5 moles)
p-méthylacétophénone : 134 g (1 mole)

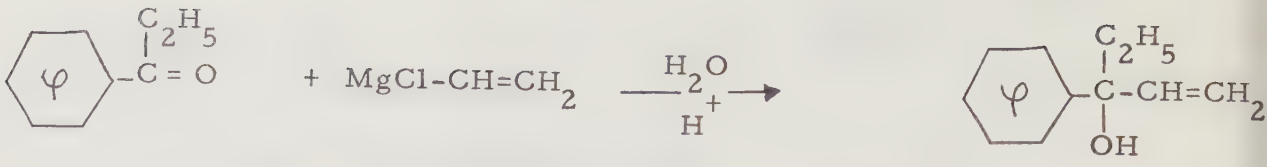
Hydrolyse par 100 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 114 g d'une huile incolore. Eb_{15} = 117-118° ; n_D^{25} = 1,5260 ; d_4^{25} = 0,980 ; Rdt = 70 %.

Composé déjà signalé par LEBEDEVA (24) qui indique : n_D^{20} = 1,5295; d_{20} = 0,989.

Dinitro-3,5 benzoate - Cristaux ocres, F = 114°.

Analyse $C_{18}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : N 7,86 ; Tr. % : 8,08.

Phényl-3 pentène-1 ol-3 $C_{11}H_{14}O$.



Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 300 ml
Chlorure de vinyle : 94 g
Magnésium spécial : 36 g
Propiophénone : 134 g

Hydrolyse par 100 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 122 g d'une huile incolore : Eb_{18} = 111-115° ; Rdt = 75 %

Or, la propiophénone bout à 108° sous 17 mm (25). Dans ces conditions il n'est pas possible de séparer l'alcool vinylique de la cétone qui n'a pas réagi, ce qui explique la médiocrité de l'analyse et nous oblige à émettre des réserves sur les constantes précisées ci-dessous :

Huile incolore, Eb_{18} = 111-115° ; n_D^{25} = 1,5263 ; d_4^{25} = 0,995.

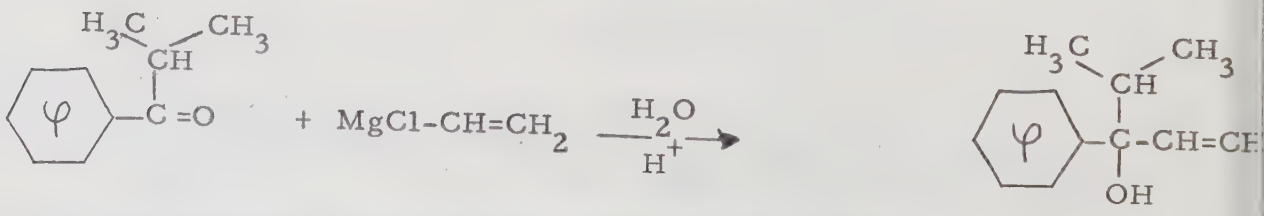
Analyse $C_{11}H_{14}O$: Calc. % : C 81,50 H 8,65
Tr. : 80,66 8,26.

Phényl-3 méthyl-4 pentène-1 ol-3 $C_{12}H_{16}O$.

a) Préparation de l'isobutyrophénone

Après avoir préparé le chlorure d'isobutyryle par action du chlorure de thionyle sur l'acide isobutyrique avec un rendement de 86 % (26), nous l'avons condensé sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (27) , (28). Rdt = 81 % en isobutyrophénone.

b) Condensation avec le chlorure de vinylmagnésium.



Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 300 ml
Chlorure de vinyle : 93 g
Magnésium spécial : 36 g
Isobutyrophénone : 166 g

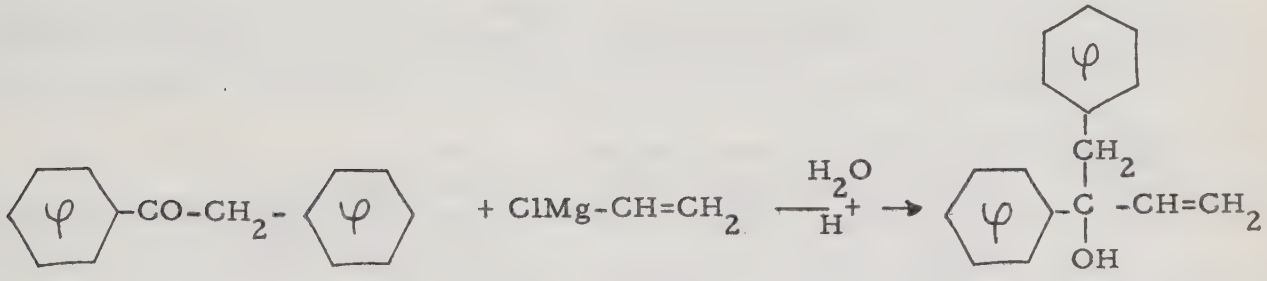
Hydrolyse par 100 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace. On recueille à la distillation 165 g d'une huile incolore : Eb_{18} = 119-120° ; Rdt=84%.

Huile incolore, Eb_{18} = 119-120° ; n_D^{25} = 1,5212 ; d_4^{25} = 0,978 ; R.M. Calc. 55,06 ; Obs. 54,89.

Analyse $C_{12}H_{16}O$: Calc. % : C 81,77 H 9,15
Tr. 81,66 8,97.

Diphényl-3,4 butène-1 ol-3 $C_{16}H_{16}O$.

La désoxybenzoïne brute, obtenue par condensation du chlorure de phénylacétyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium doit être totalement exempte de toute trace d'acidité. A cet effet, après l'avoir mise en solution dans l'éther, on procède d'abord à un lavage alcalin au moyen d'une solution normale de soude ; puis avec une solution de bicarbonate saturée. On lave ensuite à l'eau jusqu'à neutralité. Après évaporation du solvant, on distille sous vide le résidu : Eb_1 = 158°. On recristallise une fois dans le méthanol (29).



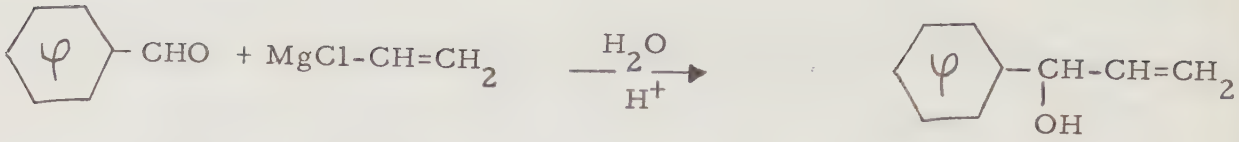
Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 300 ml
Chlorure de vinyle : 95 g
Magnésium spécial : 36 g
Désoxybenzoïne : 196 g

On prépare donc ici le magnésien avec un excès de 50 %.
Hydrolyse par 100 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace.
On recueille à la distillation 220 g d'une huile incolore ; $Eb_{0,4}$ = 127°; Rdt = 87 %.

Huile visqueuse incolore ; $Eb_{0,4}$ = 127° ; n_D^{25} = 1,5800 ; d_4^{25} = 1,065 ; R.M. Calc. 70,03 ; Obs. 70,07.

Analyse $C_{16}H_{16}O$: Calc. % : C 85,68 H 7,19
Tr. 85,86 7,07.

Phényl-3 propène-1 ol-3 C_9H_9O.

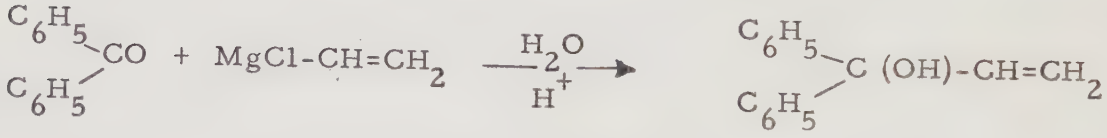


Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 300 ml
Chlorure de vinyle : 97 g
Magnésium spécial : 36 g
Benzaldéhyde : 120 g

Hydrolyse par 100 g d'acide acétique glacial et 200 g de glace.

On recueille à la distillation 143 g d'une huile incolore : Eb_{15} = 103-106° ; Rdt = 95 %. Ce produit a été préparé par CARROLL (31).

Diphényl-3,3 propène-1 ol-3 $C_{15}H_{14}O$.



Réactifs - Tétrahydrofuranne anhydre : 150 ml
Chlorure de vinyle : 47 g (3/4 mole)
Magnésium spécial : 18 g (3/4 mole)
Benzophénone (dissoute dans 80 ml de tétrahydrofuranne anhydre.) : 91 g (1/2 mole)

Après traitement ordinaire, on recueille à la distillation 75 g d'une huile incolore : $Eb_{1,2}$ = 142-144° ; Rdt = 71 %.

Huile incolore ; $Eb_{1,2}$ = 142-144° ; n_D^{25} = 1,5953 ; d_4^{25} = 1,093 ; R.M. Calc. 65,32 ; Obs. 65,84.

Analyse $C_{15}H_{14}O$: Calc. % : C 85,68 H 6,71
Tr. : 85,83 6,56.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA REACTION DE M.F. CARROLL AUX ALCOYLVINYLCYCLOHEXYLCARBINOLS ET AUX ALCOYLVINYLARYLCARBINOLS.

A - BIBLIOGRAPHIE

L'obtention de cétones γ-éthyléniques par action des alcools α-éthyléniques sur les esters d'acides β-cétoniques fut signalée la première fois par M.F. CARROLL (30) qui, à partir de l'alcool cinnamique et du phénylvinylcarbinol, fut conduit respectivement à la phényl-3 hexène-1 one-5 et à la phényl-1 hexène-1 one-5, en utilisant de l'acétate de sodium comme catalyseur (31).

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OH \quad CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow \quad CH_2{=}CH\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Cet auteur a essayé de généraliser la réaction en employant d'autres composés à hydrogènes mobiles tels que le butylacétylacétate d'éthyle, le malonate d'éthyle et le dibenzoylméthane. Il a ainsi vérifié que seuls les esters acétylacétiques, substitués ou non, réagissaient avec les alcools α-éthyléniques à l'exclusion des malonates et des β-dicétones (32).

Signalons également la synthèse de l'irone par TAVEL (33) en utilisant l'α-chloracétylacétate d'éthyle et celle des géranylacétones par NAVES (34).

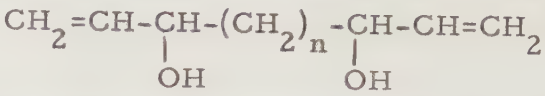
Depuis, cette réaction a pu être étendue avec succès :

1) A certains dialcoyléthynylcarbinols (35) (36) (37) (38) (39) (40).

2) Aux esters cyclanonecarboxyliques en étudiant également l'influence du catalyseur (41).

3) Récemment, à certains éthynylcyclanols en les condensant avec l'acétylacétate d'éthyle en présence d'acétate de sodium (42).

4) Aux divinylglycols symétriques de forme générale :



en utilisant comme catalyseur, l'isopropylate d'aluminium (44).

Notons qu'avec l'obtention de dicétones diéthyléniques dans le cas où n = 5 et n = 6, la réaction précédente constitue une double réaction de CARROLL sur une molécule bifonctionnelle.

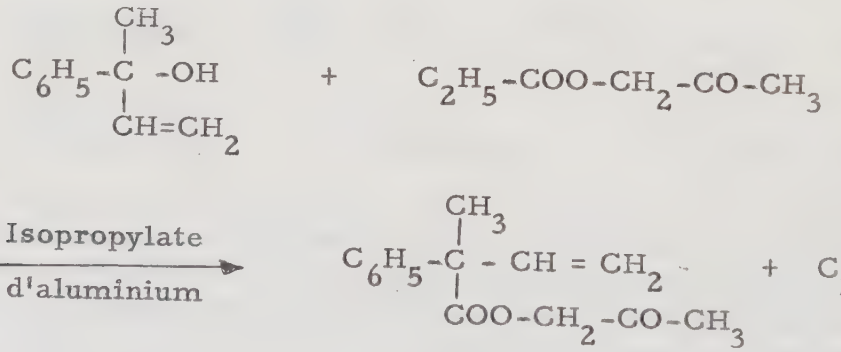
B - MECANISME DE LA REACTION

En 1943, KIMEL et COPE (43) élaborèrent un mécanisme basé sur des transpositions moléculaires où l'on devrait distinguer trois étapes pour la réaction envisagée :

1) une alcoolyse
2) une transposition moléculaire
3) plus ou moins simultanément une décarboxylation.

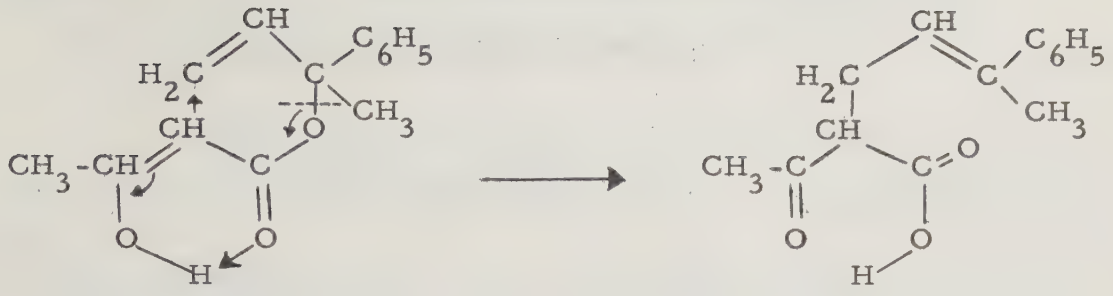
D'une façon plus précise, en considérant par exemple la condensation de l'acétylacétate d'éthyle sur le phényl-3 butène-1 ol-3, nous aurions alors :

1) Une première phase, initiée par le catalyseur, consistant en une réaction d'alcoolyse :

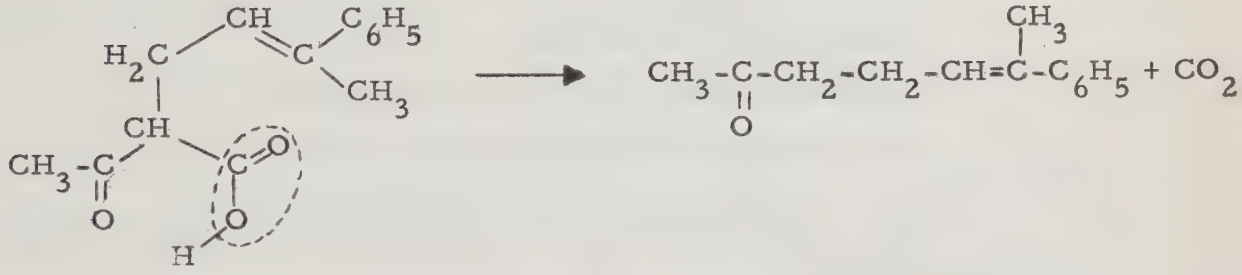


2) En utilisant la forme énolique chélatée de l'ester β-cétonique précédent, on obtiendrait une transposition moléculaire de ce dernier en acide β-cétonique.

Le carbone du groupement méthylène inclus entre les deux fonctions de l'ester β-cétonique se comporte comme un donneur vis-à-vis du carbone terminal du groupement vinylique auquel il cède une paire d'électrons. Il se produit simultanément une migration de la double liaison vinylique :



3) Une décarboxylation plus ou moins simultanée de l'acide β-cétonique:



Les cétones γ-éthyléniques obtenues sont des huiles limpides d'odeur agréable.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

I - MODE OPERATOIRE

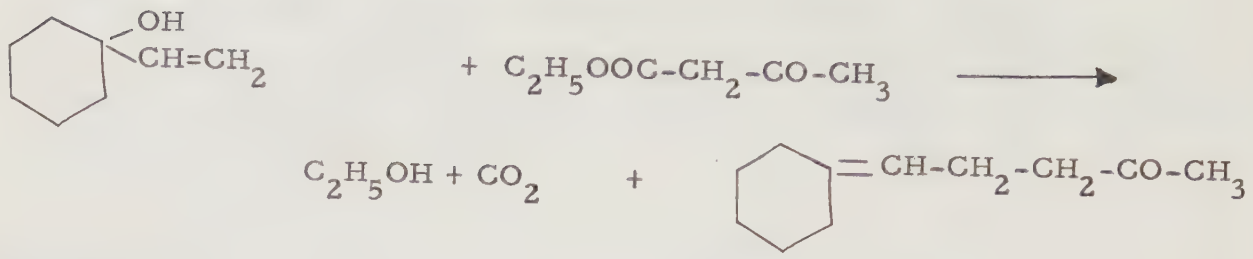
Dans un vigreux de dimensions convenables, on place successivement l'alcool α-éthylénique et l'acétylacétate d'éthyle en quantité stoechiométrique ainsi que quelques grammes d'isopropylate d'aluminium jouant le rôle de catalyseur. Le vigreux est équipé d'un second thermomètre placé dans le bouilleur de façon à pouvoir contrôler la température de la masse réactionnelle.

On chauffe lentement jusqu'à ce que l'alcool, fourni par la réaction, distille lentement tandis que le milieu réactionnel jaunit sensiblement. On poursuit le chauffage pendant une quinzaine d'heures vers 170° de façon à achever la décarboxylation.

On distille ensuite la cétone formée.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cyclohexylidène-5 pentanone-2 $C_{11}H_{18}O$.



Réactifs - Vinylcyclohexanol : 25 g (0,2 mole)
Acétylacétate d'éthyle : 26 g (0,2 mole)
Isopropylate d'aluminium : 1,2 g

On chauffe vers 165-170° pendant 10 h.

On recueille à la distillation 23 g d'une huile incolore : Eb_{27} = 129° ; Rdt = 70 %.

Huile incolore, Eb_{27} = 129° ; n_D^{25} = 1,4755 ; d_4^{25} = 0,924. R.M. Calc. 50,93 ; Obs. 50,70.

Analyse $C_{11}H_{18}O$: Calc. % : C 79,50 H 10,80
Tr. : 79,24 10,81.

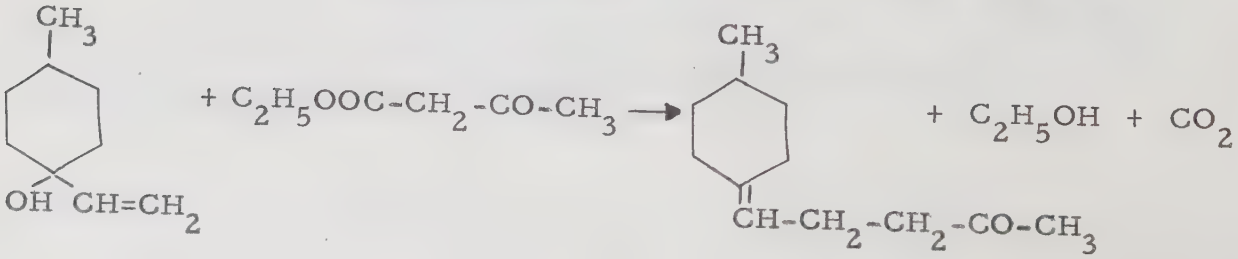
Semicarbazone -

Nous avons chaque fois opéré ainsi : après avoir dissous dans le minimum d'eau (à peu près 1,5 ml par gramme d'acétate employé), 2 g à 2,5 g d'acétate de sodium, nous avons ajouté 1,2 g de chlorhydrate de semicarbazide puis, après dissolution 1/100 de mole du composé carbonylé. Après avoir ajouté goutte à goutte de l'alcool jusqu'à obtention d'une phase homogène, on obtient par refroidissement à plus ou moins brève échéance, la semicarbazone que l'on recristallise au moins trois fois dans l'alcool.

Cristaux blancs, F = 169-170° (alcool) ; Rdt après trois recristallisations 65 %.

Analyse $C_{12}H_{21}N_3O$: Calc. % : N 18,82 ; Tr. % : 18,59.

p-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2 $C_{12}H_{20}O$



Réactifs - Méthyl-4 vinyl-1 cyclohexanol-1 : 28 g (0,2 mole)
Acétylacétate d'éthyle : 26 g (0,2 mole)
Isopropylate d'aluminium : 1,2 g

Chauffage pendant 12 h de 165° à 178°.
Volume d'alcool recueilli : 9 ml
On obtient à la distillation 22 g d'une huile incolore : Eb_4 = 106°; Rdt = 61 %.

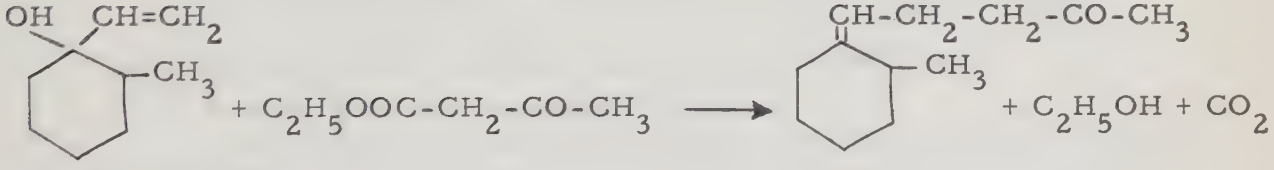
Huile incolore, Eb_4 = 106° ; n_D^{25} = 1,4715 ; d_4^{25} = 0,903 ; R.M. Calc. 55,31 ; Obs. 55,75.

Analyse : $C_{12}H_{20}O$: Calc. % : C 79,94 H 11,18
Tr. : 79,17 11,23.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 149° (alcool).

Analyse $C_{13}H_{23}N_3O$: Calc. % : N 17,71 ; Tr. % : 17,66.

o-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2 $C_{12}H_{20}O$.



Réactifs - Méthyl-2 vinyl-1 cyclohexanol-1 : 28 g (0,2 mole)
Acétylacétate d'éthyle : 26 g (0,2 mole)
Isopropylate d'aluminium : 1,2 g

Chauffage pendant 18 h entre 170-175°.
Volume d'alcool recueilli : 9 ml.
On obtient à la distillation 21 g d'une huile incolore : Eb_4 = 100-101° Rdt = 60 %.

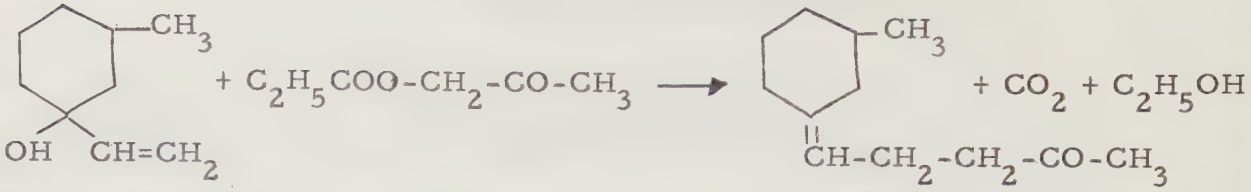
Huile incolore, Eb_4 = 100-101° ; n_D^{25} = 1,4755 ; d_4^{25} = 0,917. R.M. Calc. 55,32 ; Obs. 55,32.

Analyse $C_{12}H_{20}O$: Calc. % : C 79,94 H 11,18
Tr. : 79,86 10,93.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 153° (alcool).

Analyse $C_{13}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 17,71 ; Tr. % : 17,88.

m-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2 $C_{12}H_{20}O$.



Réactifs- Méthyl-3 vinyl-1 cyclohexanol : 28 g (0,2 mole)
Acétylacétate d'éthyle : 26 g (0,2 mole)
Isopropylate d'aluminium : 1,2 g

Chauffage pendant 10 h vers 170°.
Volume d'alcool recueilli : 9 ml.
On obtient à la distillation 25 g d'une huile incolore : Eb_9 = 112° ; Rdt = 70 %.

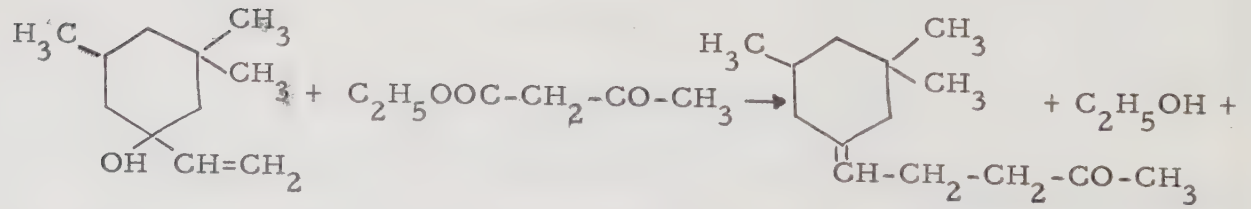
Huile incolore, Eb_9 = 112° ; n_D^{25} = 1,4723 ; d_4^{25} = 0,904 ; R.M. Calc. 55,31 ; Obs. 55,77.

Analyse $C_{12}H_{20}O$: Calc. % : C 79,94 H 11,18
Tr. : 79,76 11,13.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 148° (alcool).

Analyse $C_{13}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 17,71 ; Tr. % : 17,17.

(Triméthyl-3', 3', 5' cyclohexylidène)-5 pentanone-2 $C_{14}H_{24}O$.



Réactifs- Vinyl-1 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanol : 17 g (0,1 mole)
Acétylacétate d'éthyle : 13 g (0,1 mole)
Isopropylate d'aluminium : 0,6 g

Chauffage pendant 11 h vers 170°-180°.
On recueille 6 ml d'alcool.
La distillation fournit 15 g d'une huile incolore : Eb_2 = 103-104° ; Rdt = 72 %.

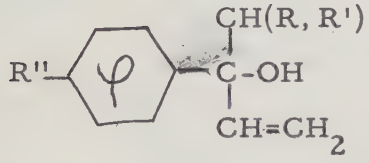
Huile incolore , Eb_2 = 103-104° ; d_4^{25} = 0,8905 ; n_D^{25} = 1,4670 ; R.M. Calc. 64,80 ; Obs. 64,64.

Analyse $C_{14}H_{24}O$: Calc. % : C 80,71 H 11,61
Tr. : 80,75 11,39.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 136° (alcool).

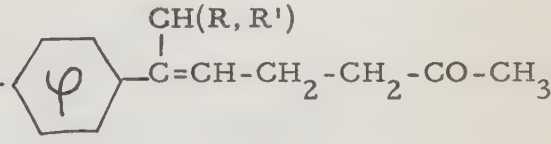
Analyse $C_{15}H_{27}N_3O$: Calc. % : N 15,83 ; Tr. % : 16,04.

D'une façon générale, la réaction de condensation précédente pourra s'écrire pour les alcoylvinylarylcarbinols étudiés qui vont suivre :



$$+ \quad C_2H_5OOC\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$C_2H_5OH + CO_2 +$$



Phényl-6 heptène-5 one-2 (R = R' = R'' = H)

Réactifs - Phényl-3 butène-1 ol-3 : 70 g
Acétylacétate d'éthyle : 55 g
Isopropylate d'aluminium : 2,8 g

Chauffage pendant 14 h vers 170°.
Volume d'alcool recueilli : 22 ml.
La distillation fournit 59g d'une huile incolore : Eb_{11} = 154-155° ; Rdt = 66 %.

Huile incolore, Eb_{11} = 154-155° ; n_D^{25} = 1,5360 ; d_4^{25} = 0,985 ; R.M. Calc. 58,18 ; Obs. 59,6.

Analyse $C_{13}H_{16}O$: Calc. % : C 82,93 H 8,57
Tr. : 82,77 8,43.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 159° (alcool).

Analyse $C_{14}H_{19}N_3O$: Calc. % : N 17,13 ; Tr. % : 17,19.

Remarque - Nous avons pu constater qu'en série cyclohexanique, il existait peu de différence entre les réfractions moléculaires calculées et observées. Il n'en est pas de même en série aromatique par suite de la conjugaison du noyau benzénique et de la double liaison qui provoque une nette exaltation.

p-Tolyl-6 heptène-5 one-2 $C_{14}H_{18}O$

(R = R' = H ; R'' = CH_3)

Réactifs - p-Tolyl-3 butène-1 ol-3 : 284 g
Acétylacétate d'éthyle : 228 g
Isopropylate d'aluminium : 8 g

On chauffe pendant 14 h vers 170°. On recueille 113 ml d'alcool et la distillation fournit 155 g d'une huile incolore : Eb_{15} = 164-173° ; Rdt = 50 %.

Huile incolore ; n_D^{25} = 1,5365 ; d_4^{25} = 0,974 ; R.M. Calc. 62,79 ; Obs. 64,72.

Analyse $C_{14}H_{18}O$: Calc. % : C 83,12 H 8,97
Tr. : 83,42 8,79.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 167° (alcool).

Analyse $C_{15}H_{21}ON_3$: Calc. % : N 16,21 ; Tr. % : 16,07.

Phényl-6 octène-5 one-2 (R = R'' = H ; R' = CH_3).

Réactifs - Phényl-3 pentène-1 ol-3 : 238 g
Acétylacétate d'éthyle : 191 g
Isopropylate d'aluminium : 7 g

Chauffage pendant 16 h vers 160-170°.
Volume d'alcool recueilli : 75 ml.
On obtient à la distillation 180 g d'une huile incolore : $Eb_{0,2}$ = 100-101° ; Rdt = 61 %.

Huile incolore : $Eb_{0,2}$ = 100-101° ; n_D^{25} = 1,5231 ; d_4^{25} = 0,965 ; R.M. Calc. 62,79 ; Obs. 64,04.

Analyse $C_{14}H_{18}O$: Calc. % : C 83,12 H 8,97
Tr. : 82,95 8,82.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 108° (alcool).

Analyse $C_{15}H_{21}ON_3$: Calc. % : N 16,21 ; Tr. % : 16,22.

Phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 (R = R' = CH_3 ; R'' = H).

Réactifs - Phényl-3 méthyl-4 pentène-1 ol-3 : 314 g
Acétylacétate d'éthyle : 232 g
Isopropylate d'aluminium : 8 g

Chauffage vers 175° pendant 10 h.
Volume d'alcool distillé : 75 ml.
On recueille à la distillation 303 g d'une huile incolore : $Eb_{0,7}$ = 104-105° ; Rdt = 79 %.

Huile incolore, $Eb_{0,7}$ = 104-105° ; n_D^{25} = 1,5100 ; d_4^{25} = 0,947 ; R.M. Calc. 67,41 ; Obs. 68,31.

Analyse $C_{15}H_{20}O$: Calc. % : C 83,28 H 9,32
Tr. : 83,37 9,21.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 139° (alcool).

Analyse $C_{16}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 15,37 ; Tr. % : 15,29.

Diphényl-6,7 heptène-5 one-2 (R = R'' = H ; R' = C_6H_5)

Réactifs - Diphényl-3,4 butène-1 ol-3 : 183 g
Acétylacétate d'éthyle : 116 g
Isopropylate d'aluminium : 7 g

On chauffe pendant 14 h vers 170°.
Volume d'alcool recueilli : 48 ml.
La distillation fournit 155 g d'une huile incolore : $Eb_{0,3}$ = 172-176°; Rdt = 72 %.

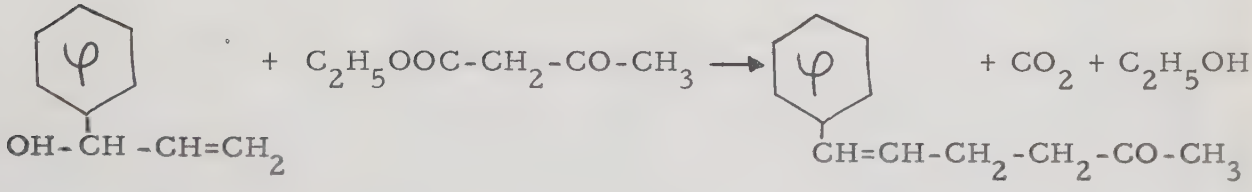
Huile incolore, $Eb_{0,7}$ = 172-175° ; n_D^{25} = 1,5735 ; d_4^{25} = 1,041 ; R.M. Calc. 82,56 ; Obs. 83,74.

Analyse $C_{19}H_{20}O$: Calc. % : C 86,32 H 7,63
Tr. : 86,00 7,66.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 117° (alcool).

Analyse $C_{20}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 13,07 ; Tr. % : 13,02.

Phényl-6 hexène-5 one-2



Réactifs - Phényl-3 propène-1 ol-3 : 137 g
Acétylacétate d'éthyle : 133 g
Isopropylate d'aluminium : 3 g

Chauffage pendant 8 h vers 170°.
Volume d'alcool distillé : 65 ml.
On recueille à la distillation : 138 g d'une huile incolore : Eb_{20} = 163° ; Rdt = 78 %.

Ce produit a pour indice : n_D^{20} = 1,5450 ; CARROLL (31) qui l'a préparé de façon identique indique : n_D^{20} = 1,5475.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 132° (alcool), conforme au résultat de CORNUBERT (87) : F = 131°.

TABLEAU I

Application de la réaction de M. F. CARROLL aux alcoylvinylarylcarbinols.

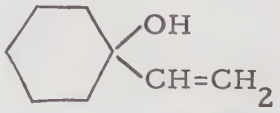
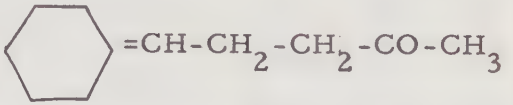
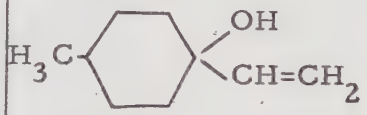
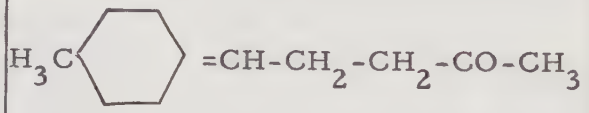
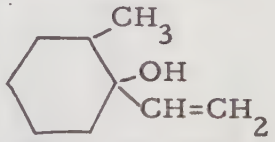
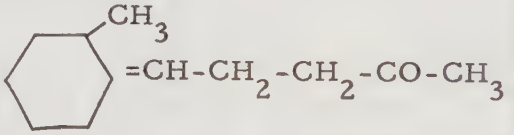
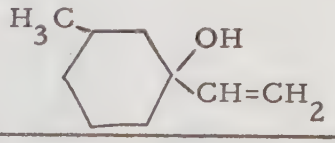
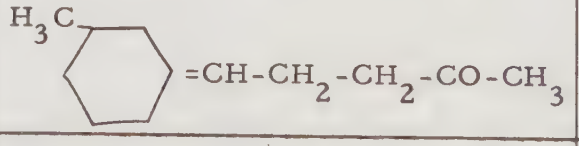
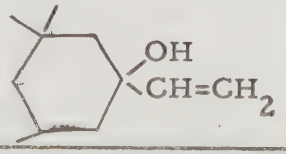
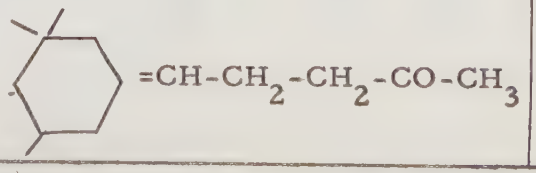
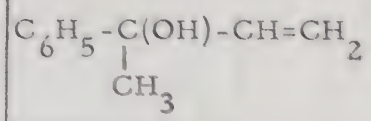
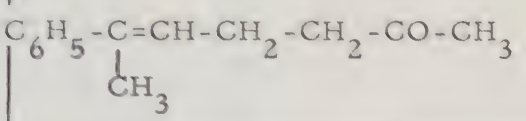
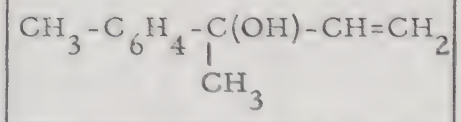
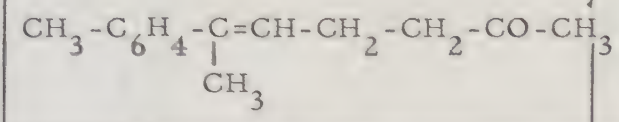
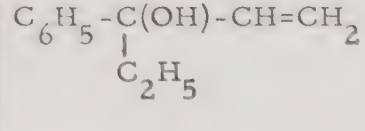
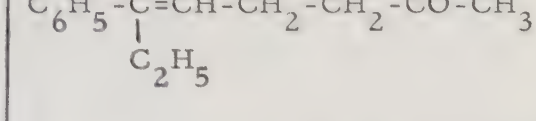
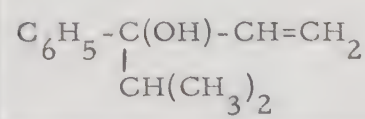
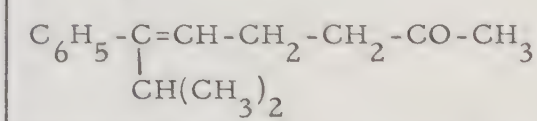
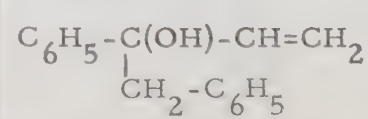
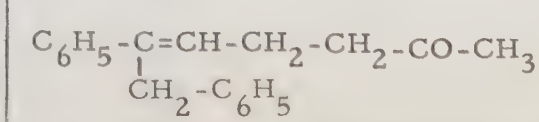
Cétones initiales	Alcools α-éthyléniques	Cétones γ-éthyléniques	Formules brutes	Rdt %
Cyclohexanone	Vinyl-1 cyclohexanol 	Cyclohexylidène-5 pentanone-2 	$C_{11}H_{18}O$	70 %
p-Méthylcyclo-hexanone	Méthyl-4 vinyl-cyclohexanol 	p-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2 	$C_{12}H_{20}O$ (A)	61 %
o-Méthylcyclo-hexanone	Méthyl-2 vinyl-1 cyclohexanol 	o-Méthyl cyclohexylidène-5 pentanone-2 	$C_{12}H_{20}O$ (B)	60 %
m-Méthyleyclo-hexanone	Méthyl-3 vinyl-1 cyclohexanol 	m-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2 	$C_{12}H_{20}O$ (C)	70 %
Triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanone	Vinyl-1 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanol 	(Triméthyl-3', 3', 5' cyclo-hexylidène)-5 pentanone-2 	$C_{14}H_{24}O$	72 %

TABLEAU I (suite)

Cétones initiales	Alcools α-éthyléniques	Cétones γ-éthyléniques	Formules brutes	Rdt %
Acétophénone	Phényl-3 butène-1 ol-3 	Phényl-6 heptène-5 one-2 	$C_{13}H_{16}O$	66
p-Méthylacétophénone	p-Tolyl-3 butène-1 ol-3 	p-Tolyl-6 heptène-5 one-2 	$C_{14}H_{18}O$	50 %
Propiophénone	Phényl-3 pentène-1 ol-3 	Phényl-6 octène-5 one-2 	$C_{14}H_{18}O$	61 %
Isobutyrophénone	Phényl-3 méthyl-4 pentène-1 ol-3 	Phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 	$C_{15}H_{20}O$	79 %
Désoxybenzoïne	Diphényl-3, 4 butène-1 ol-3 	Diphényl-6, 7 heptène-5 one-2 	$C_{19}H_{20}O$	72 %

CHAPITRE III

PREPARATION DE DIHYDRO-(2,5 et -4,5) BIPHENYLES PAR CYCLODESHYDRATATION DE METHYLCETONES γ-ETHYLENIQUES δ-SUBSTITUEES.

I - BIBLIOGRAPHIE

La cyclodéshydratation, catalysée par les acides, de certains aldéhydes et cétones arylaliphatiques constitue une importante méthode de synthèse des hydrocarbures polynucléaires.

C'est ainsi que de nombreux hydrocarbures ont été préparés par fermeture sur un noyau aromatique d'une chaîne latérale présentant une fonction carbonylée. Ces réactions impliquent le plus souvent l'élimination d'une molécule d'eau entre l'un des hydrogènes porté par l'un des carbones en α de la chaîne et la forme tautomère énolique de la cétone.

On trouve dans la littérature de très nombreux exemples de synthèse de composés hydrogénés phénanthréniques et anthracéniques édifiés aux dépens de γ-phénylcétones présentant en outre un cycle supplémentaire. Le rendement de l'opération est très variable. Leurs auteurs utilisent :

1) soit un mélange ternaire d'acide bromhydrique, d'acide acétique et d'eau (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51) ;

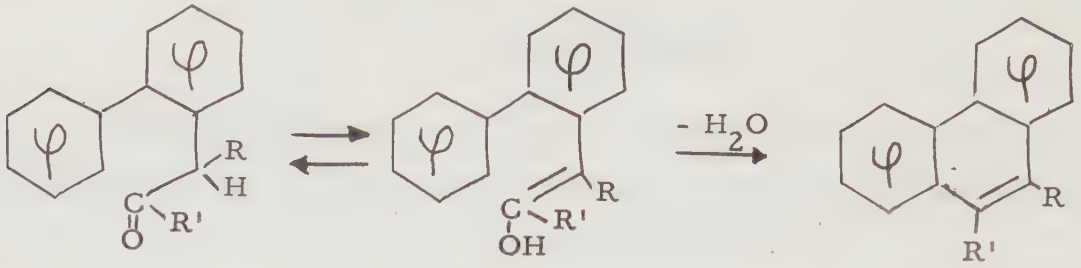
2) soit l'acide polyphosphorique (52), (53), (54), (55) ;

Des composés cycliques pentagonaux (53), (54) et, beaucoup plus exceptionnellement , des composés heptagonaux (56)., ont pu ainsi être préparés.

Signalons enfin un ouvrage paru récemment dans la série des "Cahiers de Synthèse Organique" (57) traitant des carbocyclisations monomoléculaires et deux importants articles visant l'un l'emploi du réactif de Bradsher (58) et l'autre celui de l'acide polyphosphorique (59) en Chimie organique.

II - MECANISME REACTIONNEL

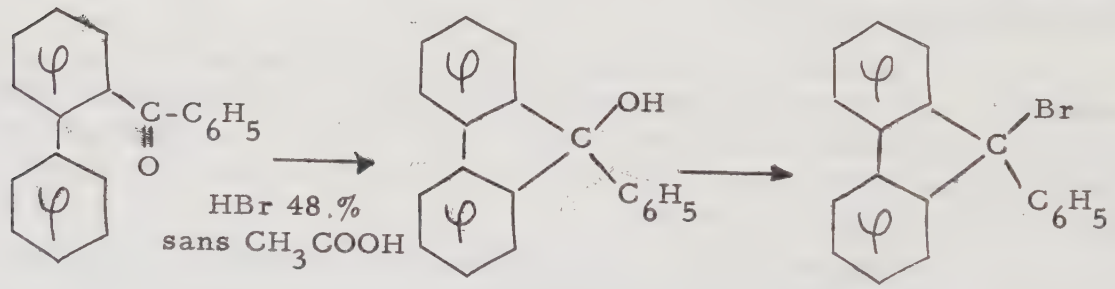
BRADSHER (60) après avoir synthétisé des phénanthrènes à partir de cétones arylées proposa tout d'abord un mécanisme faisant intervenir la forme énolique des cétones considérées :

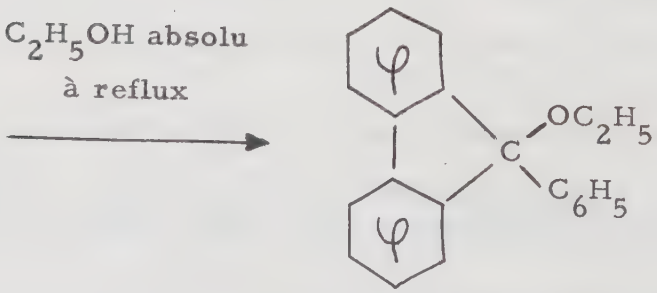


de même que CARTER (61) qui, à partir de deux molécules de phénylacétaldéhyde, synthétisa le β-phénylnaphtalène.

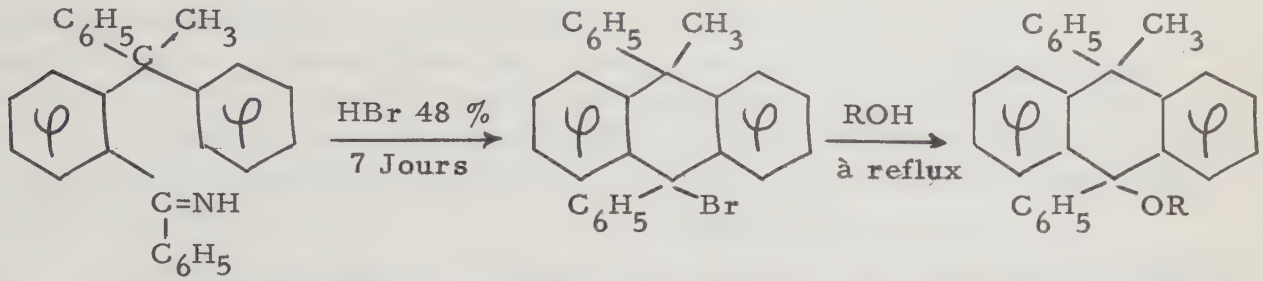
Au point de vue cinétique, les variations de vitesses des réactions que l'on observait suivant les composés étaient attribuées à la facilité relative d'énolisation des cétones étudiées (62).

Cette interprétation fut mise en défaut lorsque l'on parvint, ultérieurement, à cycliser des cétones non énolisables et impossibles à déshydrater, telle que l'orthophénylbenzophénone (63) :

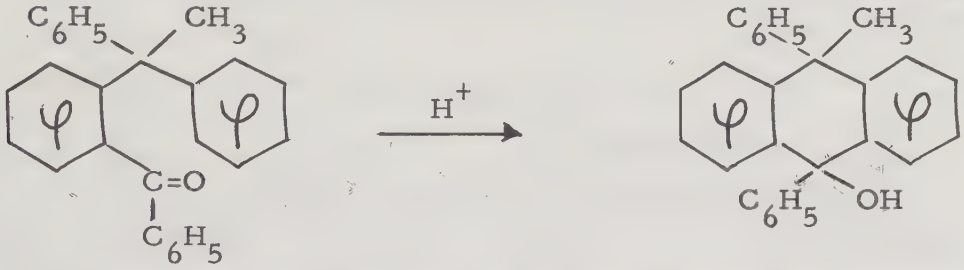




En outre, comme on aurait pu objecter que la formation d'un cycle à 5 carbones n'est en aucune façon identique à celle d'un cycle à 6 chaînons, l'auteur précédent traita de la même façon l'imine de l'orthobenzoyltriphényl-1, 1, 1 éthane (car celle-ci très résistante à l'hydrolyse ne permit pas d'isoler la cétone correspondante).



D'après ces résultats, il est logique de conclure à l'existence d'une forme "pseudo-aldolique" tertiaire se formant intermédiairement à partir de la cétone initiale au cours de la transformation.

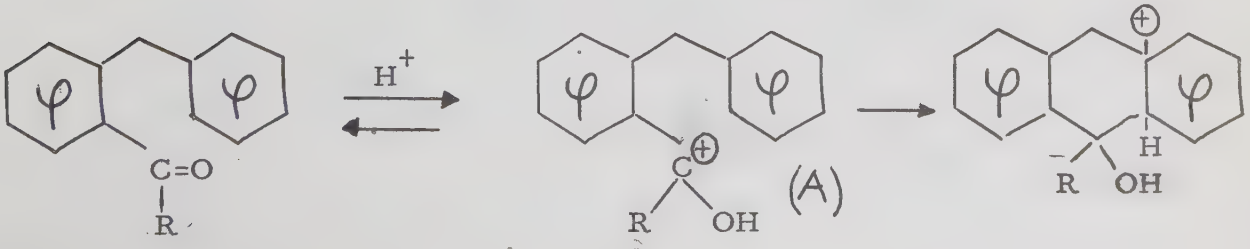


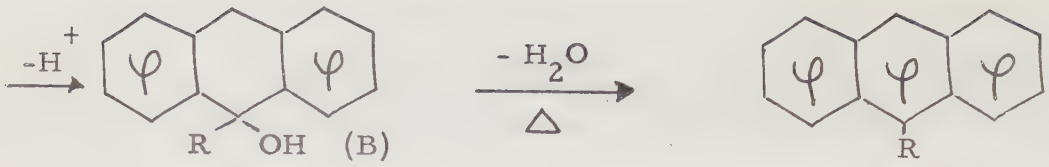
C'est ainsi que BRADSHER (63) et BERLINER (64) proposèrent simultanément un mécanisme à trois étapes :

1) Addition d'un proton sur l'atome de carbone du groupement carbonyle fournissant un carbocation (A). Ce premier stade de la réaction serait donc dû exclusivement à l'action catalytique des ions H^+.

2) Formation du carbinol tertiaire (B) intermédiaire par perte de ce proton.

3) Déshydratation de ce dernier. Ce troisième stage serait dû principalement à l'effet de la température mais il n'est pas exclu que les ions H^+ puissent aussi intervenir.



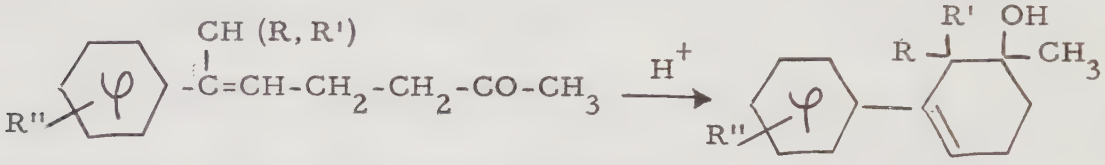


En ce qui concerne les méthylcétones γ-éthyléniques δ-arylées que nous avons étudiées, nous avons pensé que nous pouvions envisager un mécanisme analogue, faisant intervenir un alcool tertiaire intermédiaire qui nous conduirait par déshydratation aux deux alcoyldihydro-(2,5 et -4,5) biphényles dont la formation a été observée.

Nous aurions ainsi :

1) Formation intermédiaire d'un alcool tertiaire

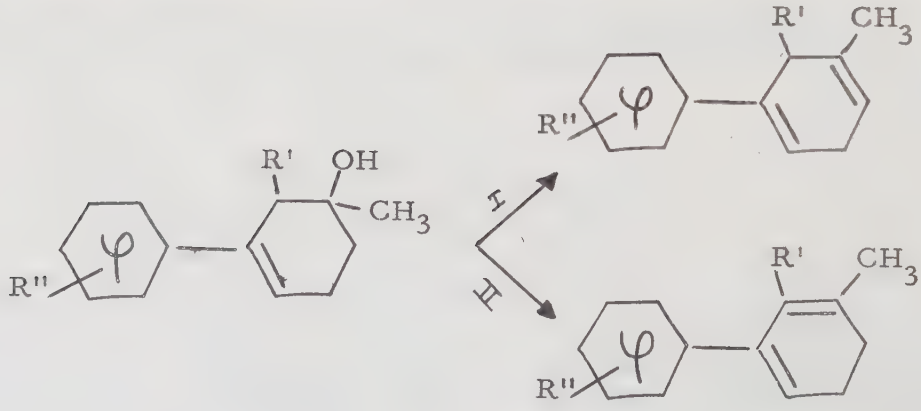
Il y aurait simultanément addition de l'un des hydrogènes du carbone situé en α de la double liaison et en β du noyau aromatique sur l'oxygène du groupement carbonyle et annélation de la chaîne latérale en alcool tétrahydrobiphénylique :



2) Déshydratation

a) si R = H

Obtention d'un mélange de deux alcoyldihydro-(2,5 et -4,5) biphényles :

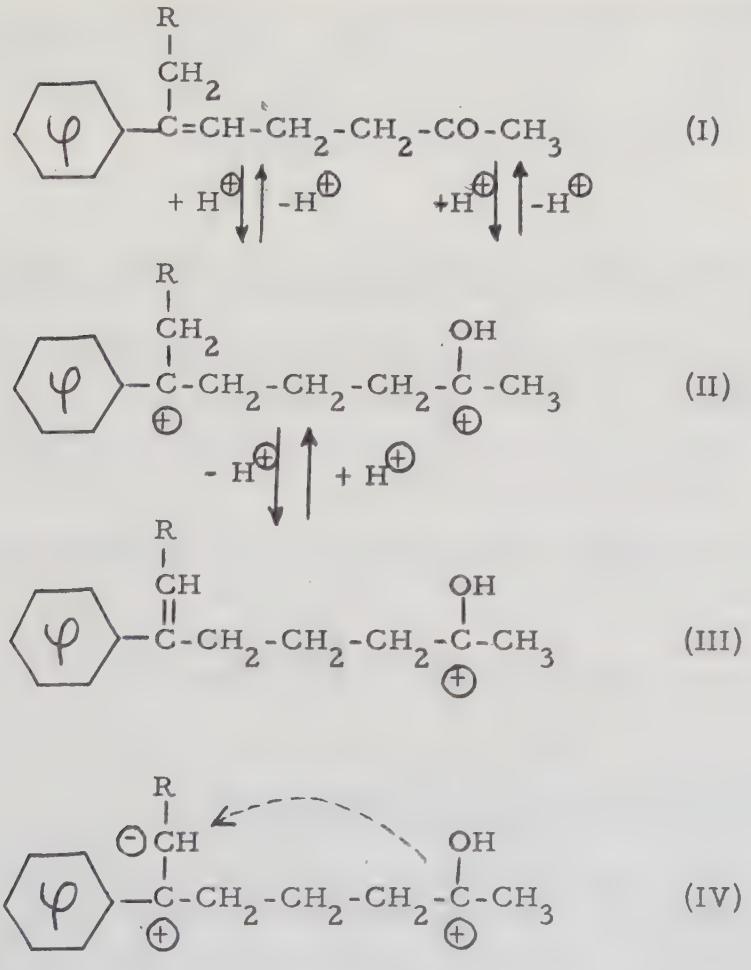


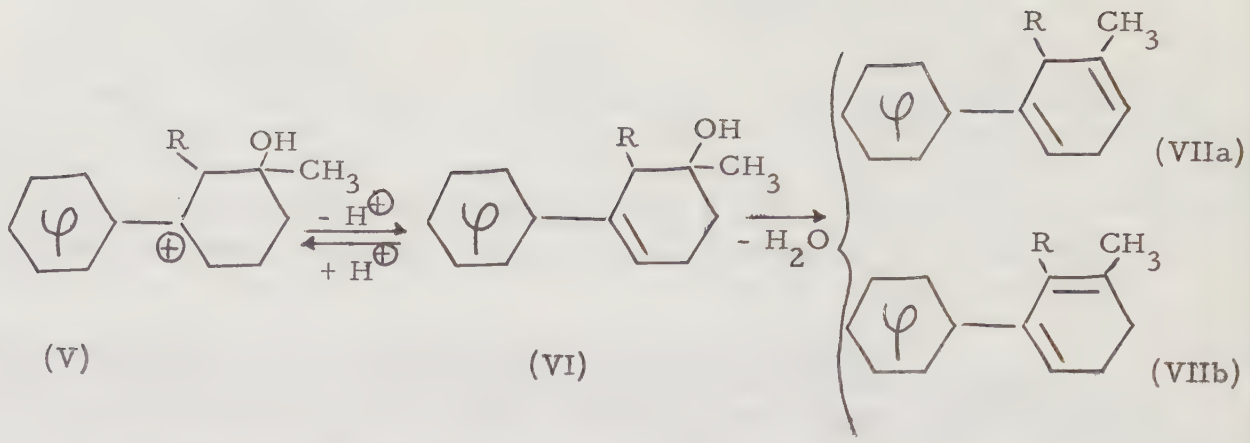
b) Si R ≠ H

Obtention uniquement d'un alcoyldihydro-2,5 biphényle

La présence de deux isomères si R = H et d'un seul produit si R ≠ H a été confirmée qualitativement et quantitativement par chromatographie de partition en phase vapeur.

Afin d'expliquer ce qui précède, on peut envisager un mécanisme réactionnel dont la phase initiale serait constituée par l'addition simultanée d'un proton d'une part sur la liaison éthylénique, d'autre part sur le carbonyle :





Sous l'effet d'un agent acide la forme (III) peut coexister avec la forme (I) d'une façon qui ne peut être que très partielle mais elle conduit, par l'intermédiaire de (IV), (V), (VI), à la formation d'un cycle à 6 chaînons et à un système (VIIa, VIIb) thermodynamiquement plus stable.

III - PARTIE THEORIQUE et RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La cyclodéshydratation des méthylcétones γ-éthyléniques δ-arylées a été effectuée :

- d'une part, au moyen du réactif de Bradsher,
- d'autre part, au moyen d'acide polyphosphorique.

Le second réactif s'est révélé beaucoup plus intéressant non seulement en ce qui concerne le rendement de la réaction mais aussi quant à la pureté des produits obtenus.

Les alcoyldihydro-(2,5 et (-4,5) biphényles sont des huiles limpides et incolores.

A) UTILISATION DU REACTIF DE BRADSHER.

Les cyclodéshydratations en milieu acide requièrent un milieu réactionnel très fortement acide.

Le mélange de Bradsher a la composition suivante :

Acide bromhydrique aqueux à 48 %, c'est à dire azéotropique : 166,4 m
Eau : 43,4 ml
Acide acétique cristallisable : 700 ml.

On emploie l'acide bromhydrique en raison de la force de cet hydracide et l'acide acétique parce que, dans l'ensemble, les composés organiques y sont solubles. En outre, associé à l'acide bromhydrique, il augmente encore la force de celui-ci. Enfin, l'addition d'eau se trouve calculée pour donner à l'acide bromhydrique le maximum de sa dissociation ionique.

Une étude cinétique récente due à BRICE et KATSTRA (65) relative au pouvoir déshydratant d'un mélange ternaire : acide minéral + eau + acide acétique de proportions variables a montré que la présence d'eau diminuait fortement le rendement de la cyclodéshydratation. En effet, dans le cas d'un solvant non aqueux, l'acide bromhydrique est seulement faiblement ionisé et les individualités présentes sont principalement des molécules HBr ainsi qu'une faible quantité de cations $CH_3COOH_2^+$. Dans le cas contraire, l'eau étant une base plus forte que CH_3COOH ou que Br^- acceptera des protons provenant de HBr et $CH_3COOOH_2^+$ pour donner des ions hydroxonium H_3O^+. Or, H_3O^+ est un acide plus faible que HBr ou que $CH_3COOH_2^+$: le milieu deviendra donc moins acide et par conséquent le rendement de la réaction diminuera.

Dans ce qui va suivre, nous avons étudié uniquement l'action du réactif de Bradsher sur la phényl-6 heptène-5 one-2 :

$$C_6H_5\text{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$$

en opérant :

1) soit à température ordinaire par simple dissolution de la cétone dans le réactif,

2) soit en employant la méthode utilisée par BRADSHER et VINGIELLO (66) puis par VINGIELLO et Van HOOT (67) et reprise par la suite par ARSAC (47) et par BONNARD (68) qui consiste à chauffer à reflux pendant plusieurs heures la cétone solubilisée dans le milieu réactionnel.

a) UTILISATION DU REACTIF DE BRADSHER A TEMPERATURE ORDINAIRE

1) MODE OPERATOIRE

En solubilisant la cétone étudiée dans le mélange de Bradsher, le milieu réactionnel présente une teinte verte limpide au bout de quelques minutes, puis se trouble et jaunit (4 heures environ) tandis que l'on note l'apparition de gouttelettes huileuses. La coloration brunit de plus en plus (1 jour) pour évoluer vers le noir (plusieurs jours) tandis que peu à peu une huile surnage.

On ajoute alors 1 litre d'eau puis on extrait plusieurs fois à l'éther de pétrole, l'acide acétique y étant moins soluble que dans l'éther ordinaire.

La couche éthéropétrolique est lavée à l'eau, puis soigneusement par une solution saturée de bicarbonate, puis de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité.

Après séchage du solvant sur sulfate de sodium et évaporation, on distille le résidu sous pression réduite.

Remarque - La phényl-6 heptène-5 one-2 est infiniment soluble dans le réactif de Bradsher et par suite la dissolution semble sans importance.

2) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Réactifs - Phényl-6 heptène-5 one-2 : 19 g (1/10 de mole)
Réactif de Bradsher : 100 ml

Temps de réaction : 24 heures.

On obtient à la distillation 8 g d'une huile trouble et jaunâtre : Eb_{12} = 115-142°. Résidu : 7 g, soit 37 % de la matière mise en réaction.

PRODUITS DE LA REACTION

Dans les fractions distillées, qui se troublent et jaunissent à l'air, on a mis en évidence la présence de brome après minéralisation au sodium. Après avoir porté à ébullition la solution nitrique, nous avons obtenu un précipité blanc jaunâtre de bromure d'argent par addition d'un peu de nitrate. Le brome a été déplacé par l'eau de chlore et recueilli dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons alors supposé que l'on pouvait envisager deux séries de réactions concurrentes. (Cf. Tableau II, page 37)

1) Une première série (II) due à la réactivité de la double liaison sytrolénique et conduisant, soit par addition de HBr, soit par hydratation, à des produits saturés (IIa, IIb, IIc).

2) Une deuxième série (III) visant l'obtention d'un carbinol tertiaire (IIIa) qui serait alors plus ou moins susceptible :

a) de se déshydrater pour donner le système des deux méthyl-3 dihydro-(2, 5) et -(4, 5) biphényles isomères (IIIb, IIIc), stables vis-à-vis de HBr.

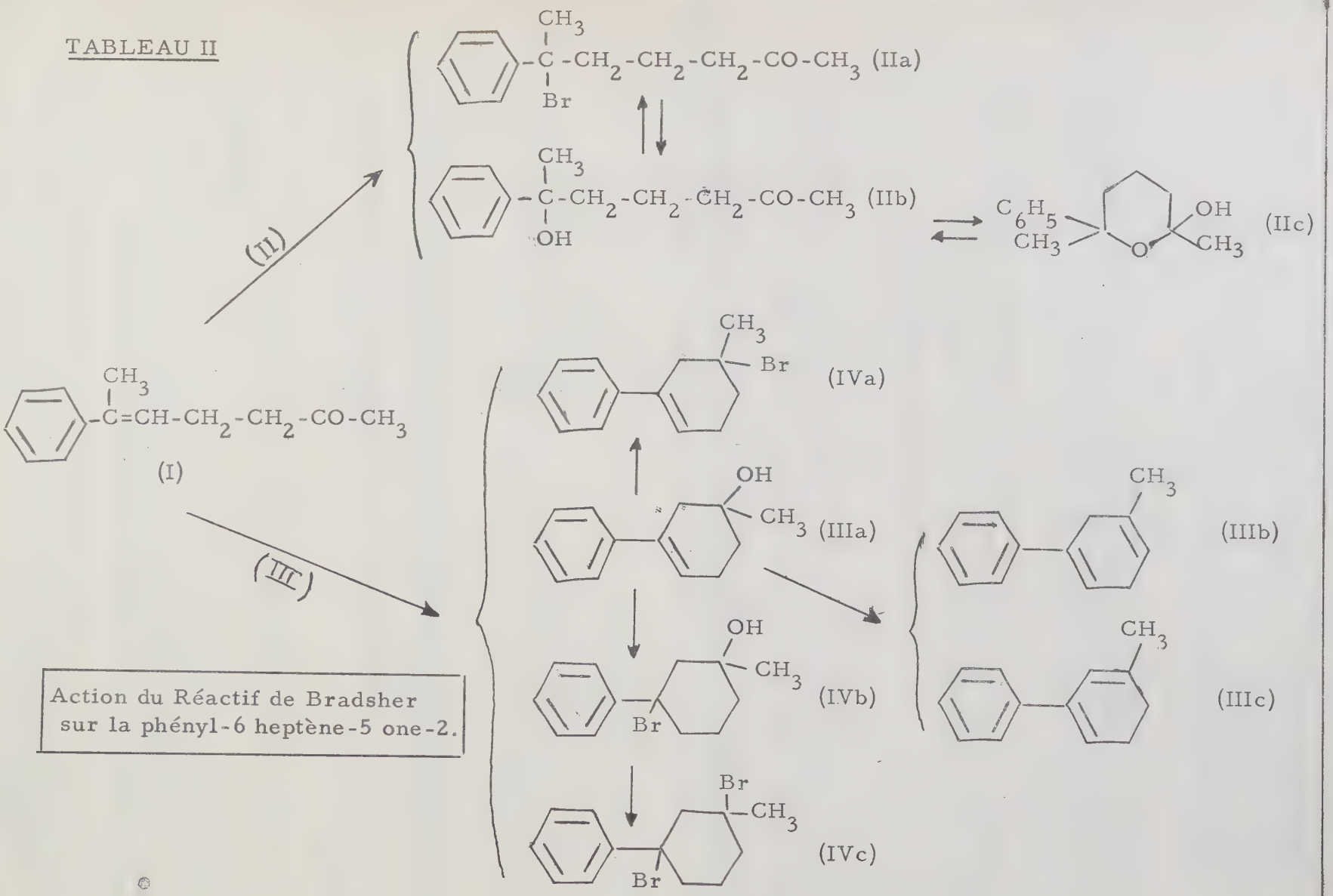
b) de se bromhydrater et de s'estérifier (IVa, IVb, IVc) sous l'action de HBr en fournissant des produits plus ou moins stables.

Ces hypothèses sans pouvoir être confirmées de façon absolue sont toutefois en accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

1) Par spectrographie infra-rouge :

Mise en évidence qualitative d'impuretés alcooliques et cétoniques.

TABLEAU II



Action du Réactif de Bradsher sur la phényl-6 heptène-5 one-2.

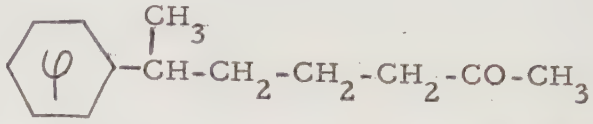
2) Par hydrogénation :

En essayant d'hydrogéner 12,5 g du mélange précédent sur Nickel Raney , on absorbe seulement 0,6 l d'hydrogène en 20 minutes. Une agitation ultérieure de 4 h n'améliore pas l'absorption.

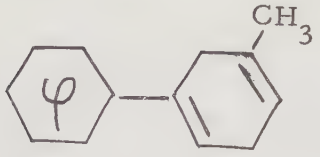
Sachant qu'un système diéthylénique aurait requis dans ces conditions 3,4 l d'hydrogène, on remarque que le rendement en volume est seulement de 17%

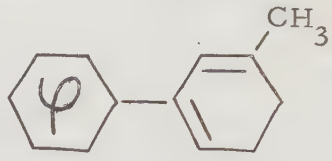
Conclusions

Des expériences ultérieures ont montré que la fonction cétone de la phényl-6 heptanone-2 :



ainsi que l'ensemble des deux doubles liaisons du système dihydrobiphénylique :





ne s'hydrogénaient que très lentement à chaud sous pression ordinaire.

En conséquence, l'hydrogénation précédente a seulement intéressé les doubles liaisons résiduelles à savoir, soit la double liaison styrolénique de la cétone de départ, soit la double liaison cyclohexénique des composés intermédiaire

3) Par débromhydratation :

Nous avons soumis 15 g du mélange obtenu après 4 h de réaction à froid en présence de réactif de Bradsher à un chauffage à reflux de 8 heures en présence de 100 ml de potasse alcoolique 2 N.

Le milieu réactionnel devient brun rouge et s'homogénéise. Après neutralisation par acide sulfurique dilué, extraction à l'éther, séchage du solvant sur carbonate de potassium et évaporation, on recueille à la distillation six fractions :

n° 1	Eb_{13} = 117-124°	p = 2,5 g	
n° 2	Eb_{13} = 124-129°	p = 1,5 g	n_D^{25} = 1,538
n° 3	Eb_{13} = 132°	p = 2,7 g	n_D^{25} = 1,560
n° 4	Eb_{13} = 144-149°	p = 2,7 g	n_D^{25} = 1,569.

n° 5 Eb_{13} = 157-159° p = 2 g

Résidu : p = 3 g

Après minéralisation, on ne décèle plus aucune trace de brome. Un coeur de la fraction n° 3 a donné à l'analyse :

Tr. % : C 87,10 H % : 8,11

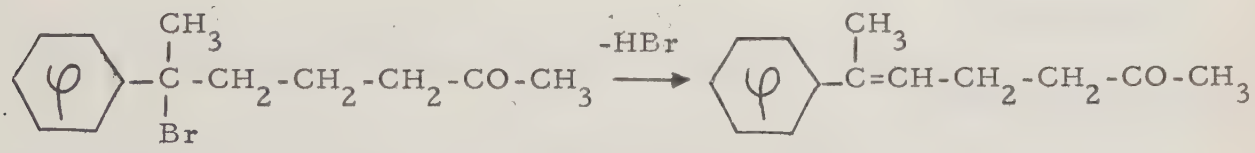
Sur un autre essai de débromhydratation, effectué après 5 heures de réaction à froid en présence de réactif de Bradsher, nous avons obtenu des pourcentages analogues :

Tr. % : C 87,68 H % : 8,78.

Conclusions

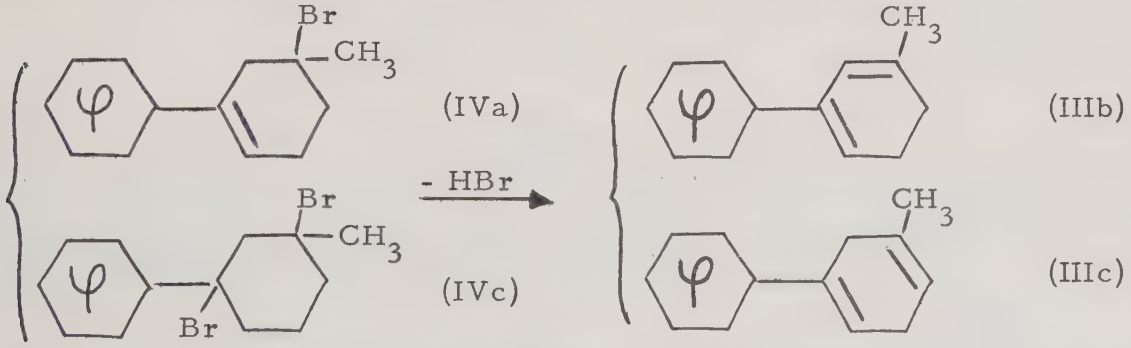
Nos hypothèses de départ ne nous conduisent à aucune contradiction :

a) d'une part, il y a eu régénération de la cétone de départ qui, on l'a vérifié, ne subit aucune transformation en milieu alcalin :



(IIa) (I)

b) d'autre part, formation du système dihydrobiphénylique attendu à partir des cyclohexènes et cyclohexanes intermédiaires, les produits régénérés s'ajoutant aux hydrocarbures de cyclodéshydratation pré-existants :



(IVa) (IVc) (IIIb) (IIIc)

De fait, nous constatons bien que l'analyse et les constantes des produits débromhydratés constituent un intermédiaire entre les pourcentages théorique et les constantes de la cétone de départ (I) et des hydrocarbures recherchés (IIIb, IIIc).

Phényl-6 heptène-5 one-2 - n_D^{25} = 1,536.

$C_{13}H_{16}O$: Calc. % : C 82,93 H % : 8,57

Mélange obtenu - n_D^{25} = 1,538 - 1,569

Tr. % : C 87,10 H % : 8,11.

Méthyl-3 dihydrobiphényles - n_D^{25} = 1,575 - 1,584 (trouvés sur les produits obtenus purs ultérieurement).

$C_{13}H_{14}$: Calc. % : C 91,71 H % : 8,29.

4) Par hydrogénation du mélange obtenu après débromhydratation :

Nous avons soumis à une hydrogénation sur nickel Raney 16 g de produit obtenus après avoir laissé en contact la phényl-6 heptène-5 one-2 et le réactif de Bradsher à température ordinaire pendant 7 h et avoir chauffé à reflux le mélange intermédiaire obtenu pendant 8 h en présence de potasse alcoolique 2N.

L'hydrogénation s'est effectuée en deux temps :

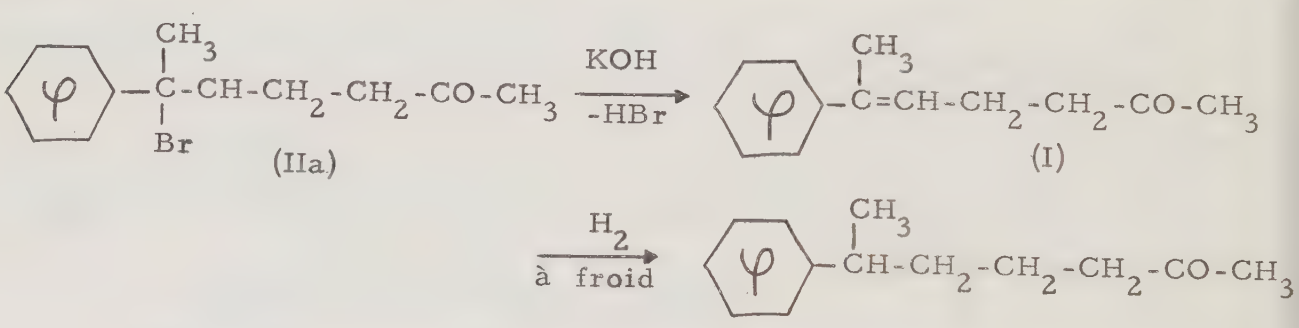
a) à température ordinaire, nous avons absorbé rapidement 1,35 l d'hydrogène en 1/2 heure ;

b) puis en utilisant un chauffage infra-rouge : 2,15 l en 20 heures.

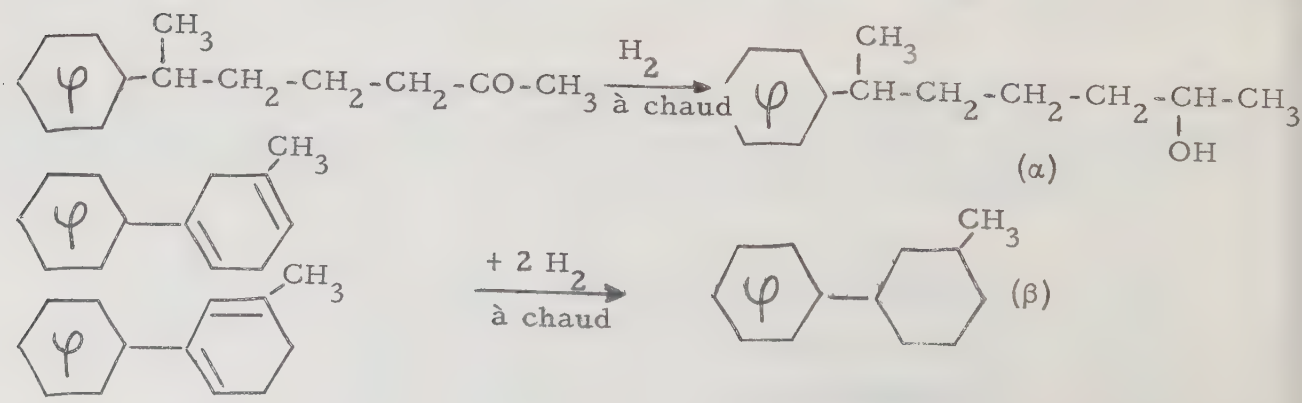
Conclusions

Ces résultats expérimentaux sont pleinement en accord avec nos hypothèses de départ.

a) A la différence du paragraphe 2), le rendement en volume, en ce qui concerne l'hydrogénation de la double liaison styrolénique a doublé. Il est maintenant de 32 %, ce qui prouve bien que cette double liaison s'était bromhydratée :



b) Après chauffage, l'hydrogénation se poursuit lentement de sorte que



De fait, nous recueillons 13,5 g d'un mélange : Eb_{18} = 122-130° fournissant une analyse et des constantes intermédiaires entre le phényl-6 heptanol-2 (α) et le méthyl-3 hexahydrobiphényle (β), produits qui ont été préparés ultérieurement.

Phényl-6 heptanol-2

$n_D^{25} = 1,5073$; $d_4^{25} = 0,954$.

$C_{13}H_{20}O$: Calc. % : C 81,20 H 10,48.

Mélange obtenu

$n_D^{25} = 1,5147$; $d_4^{25} = 0,942$

Calc. % : C 87,39 H 9,99.

Méthyl-3 hexahydrobiphényle

$n_D^{25} = 1,520$; $d_4^{25} = 0,930$.

$C_{13}H_{18}$: Calc. % : C 89,60 H 10,41.

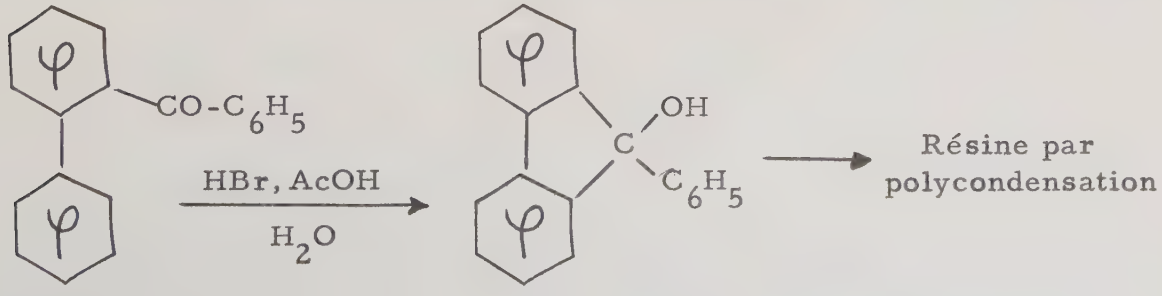
FORMATION DU RESIDU

Le résidu obtenu est de l'ordre de 40-45 % et se présente sous forme d'un verre qui distille plus ou moins, sans aucun palier, à partir de 200° sous 12 mm.

On peut avancer plusieurs hypothèses pour expliquer sa formation.

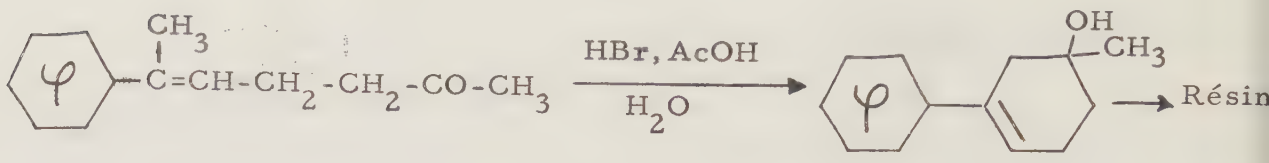
1) la plus simple consiste à considérer que le carbinol tertiaire se condense sur lui-même.

C'est ainsi que BRADSHER (63) essayant de condenser l'o-phénylbenzophénone en milieu acétique et hydrobromique, obtient seulement une masse résineuse constituée, selon lui, par les produits de condensation du phényl-9 fluorénol-9 avec lui-même :

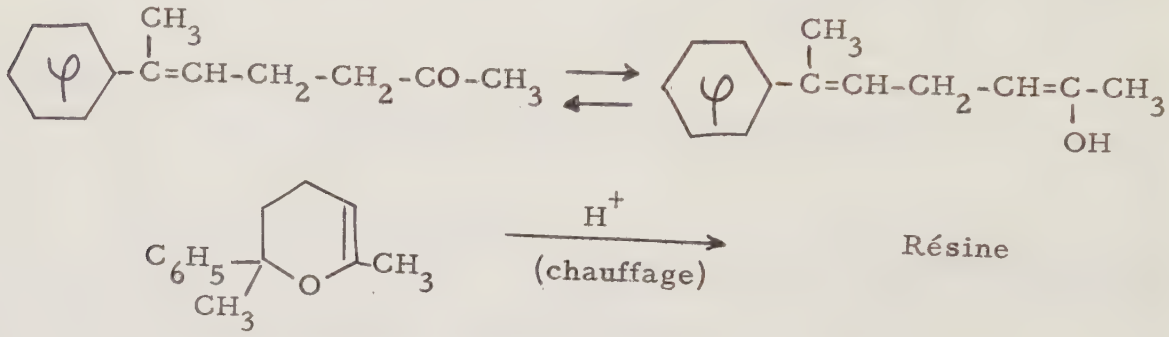


Signalons qu'à partir du même produit résineux, BERLINER (64) a réussi à isoler quelques milligrammes de phényl-9 fluorénol-9.

Dans le cas qui nous intéresse, nous aurions par analogie :



2) Il n'est pas exclu qu'en faisant intervenir la forme énolique de la cétone de départ, il se produise une isomérisation directe de cette dernière en dialcoyl α-dihydropyranne qui se résinifierait en milieu acide, ou même sous l'effet du simple chauffage requis par la distillation.



3) Nous connaissons l'aptitude à la polymérisation du styrolène et de ses dérivés. Dans ces conditions, il n'est pas impossible que le résidu observé soit dû uniquement à un phénomène de ce genre.

CONCLUSIONS

Il semble bien, d'après ce qui précède qu'à température ordinaire, les réactions secondaires observées soit dues principalement à l'activité de la double liaison styrolénique, conduisant à des dérivés bromhydratés plus ou moins stables, tandis que se développe concurremment le processus de la cyclo-déshydratation.

b) UTILISATION DU REACTIF DE BRADSHER A CHAUD

1) Mode opératoire

La réaction est beaucoup plus rapide. Au bout de quelques minutes, on note l'apparition en surface de gouttelettes huileuses caractéristiques. Un chauffage à reflux d'un quart d'heure est suffisant.

Les proportions relatives des réactifs et le traitement des produits de la réaction sont identiques.

2) Résultats expérimentaux

Réactifs - Phényl-6 heptène-5 one-2 : 22 g
Réactif de Bradsher : 100 ml

On recueille à la distillation 8,2 g d'une huile incolore : Eb_{12} = 127-140° ; Rdt = 41 %.

Obtention d'un résidu de 12 g, soit 55 % en poids du matériau mis en oeuvre.

Sur la fraction : Eb_{12} = 132-135°, n_D^{25} = 1,580, nous avons obtenu les pourcentages suivants :

Analyse $C_{13}H_{14}$: Calc. % : C 91,71 H 8,29
Tr. : 90,31 8,28.

Purification du produit obtenu

L'analyse précédente n'étant pas satisfaisante et une impureté alcoolique ayant été décelée sur le spectre infra-rouge, on traita alors 15 g de produit brut par 25 ml d'acide phosphorique à 85 % au bain-marie pendant 1 heure.

Après hydrolyse, neutralisation et extraction, on obtint ainsi 13 g d'une huile incolore : Eb_{12} = 130-137°.

Méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles $C_{13}H_{14}$.

Huile incolore; fraction étudiée : Eb_{12} = 132-133° ; n_D^{25} = 1,5825 ; d_4^{25} = 0,993 ; R.M. Calc. 55,6 ; Obs. 57,2.

Analyse $C_{13}H_{14}$: Calc. % : C 91,71 H 8,28
Tr. : 91,60 8,18.

3) Produits de la réaction

La cinétique de la réaction n'est plus la même à chaud. Sous l'effet de la température, la réaction de cyclodéshydratation (cf. Tableau II, p.37), avec formation d'alcool tertiaire intermédiaire (IIIa) et déshydratation instantanée de ce dernier (IIIb, IIIc), s'effectue beaucoup plus rapidement.

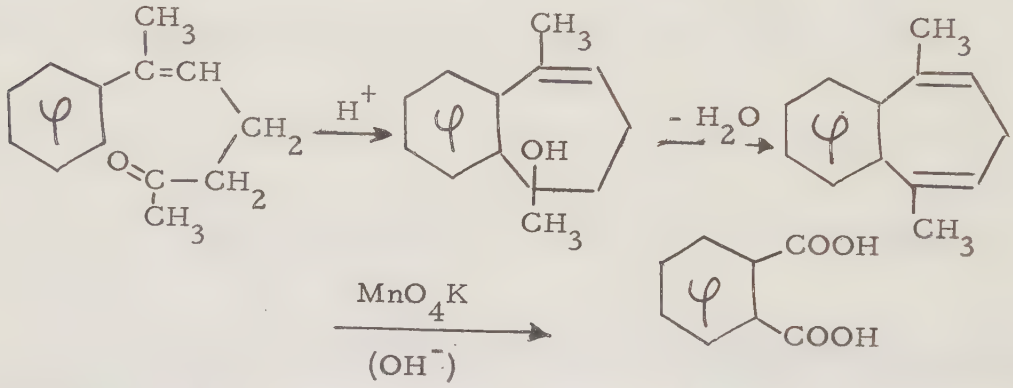
Les réactions secondaires de bromhydratation qui, comme on l'a vu, mettent principalement en jeu, la réactivité de la double liaison styrolénique de l cétone initiale, n'ont donc plus le temps de s'effectuer.

Du reste, l'obtention d'un résidu plus important (55 % en poids à cha au lieu de 40 % à froid) est aisée à expliquer puisque sa formation provient en blo de la cétone initiale et qu'une partie de celle-ci, bromhydratée à froid, était régé nérée par traitement à la potasse.

4) Structure des produits obtenus

Nous pensions à priori avoir obtenu un diméthylbenzosubérène par une réaction caractéristique, type Bradsher, procédant par annélation de la chaîne linéaire sur l'un des carbones du noyau aromatique en α de celle-ci.

Dans ces conditions, nous pensions obtenir, par oxydation permanganique, en milieu alcalin, de l'acide orthophtalique :



En fait, nous avons été conduit à un mélange d'acide benzoïque et d'acide métaphénylbenzoïque.

Réactifs -		
	Produit de cyclodéshydratation	: 5,5 g
	Soude concentrée	: 10 ml
	Eau	:1600 ml
	Permanganate de potassium	: 74 g

Dans un ballon de deux litres à deux tubulures, équipé d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée, on place le produit à oxyder en émulsion dans une centaine de ml d'eau et on ajoute, goutte à goutte, à température ordinaire, la solution permanganique.

L'addition terminée, on chauffe pendant 9 h à reflux. On décolore par l'alcool le permanganate résiduel, filtre le gâteau de bioxyde de manganèse sur buchner, le lave à l'eau bouillante, le disperse dans 200 ml d'eau chaude puis le filtre à nouveau. Les eaux-mères sont ensuite concentrées vers 100 ml. Après refroidissement, on élimine les impuretés organiques résiduelles par un peu d'éther, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré. On obtient un précipité floconneux blanc qui est filtré, séché et repris à l'éther pour éliminer la silice d'attaque du ballon.

Après évaporation du solvant, il reste dans le ballon un produit blanc que l'on recristallise une première fois dans un mélange hydroalcoolique à 50 %.

On obtient ainsi 0,8 g d'un produit qui se révelera en fait comme un mélange de deux acides.

1) Acide métaphénylbenzoïque $C_{13}H_{10}O_2$.

On constate qu'une fraction du produit précédent semble peu soluble dans l'eau chaude. On reprend donc par 5 ml d'eau chaude et on filtre l'insoluble (p = 0,5 g). On recristallise plusieurs fois dans l'alcool aqueux à 50 %.

Paillettes blanches, F = 160-161°, en accord avec la littérature (69), (70).

Analyse $C_{13}H_{10}O_2$: Calc. % : C 78,77 H 5,09
Tr. : 78,51 5,19.

2) Acide benzoïque $C_7H_6O_2$

La fraction acide soluble dans l'eau chaude ne saurait nous fournir une analyse correcte par suite de la présence de traces d'acide métaphénylbenzoïque.

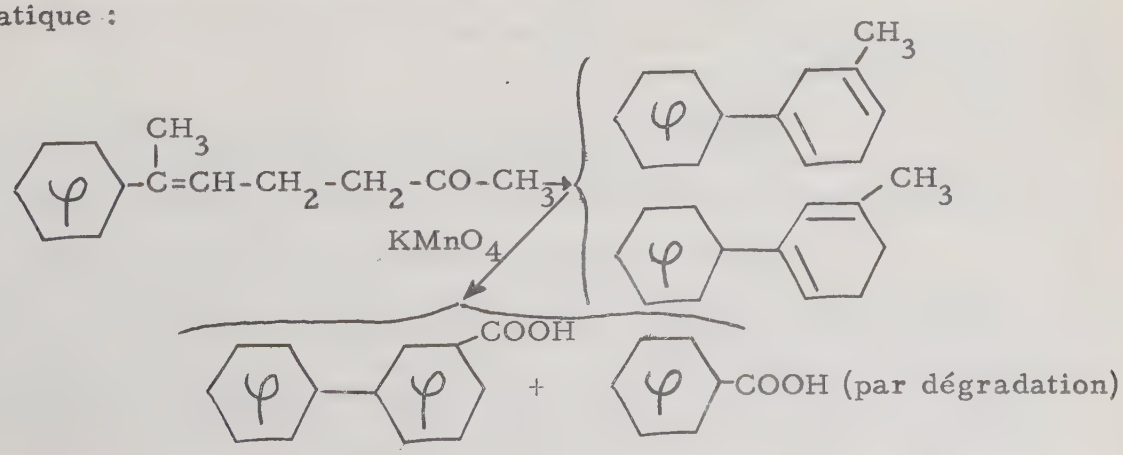
Le solide après filtration (p = 0,3 g ; F = 114-115°) est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. On neutralise ensuite afin de pouvoir concentrer les eaux de distillation, puis on acidifie à nouveau et on recristallise deux fois dans l'eau. On obtient des cristaux, F = 120° que l'on purifie une nouvelle fois par sublimation.

Cristaux entraînables à la vapeur d'eau et sublimables, F = 120° (eau).

Analyse $C_7H_6O_2$: Calc. % : C 68,84 H 4,95
Tr. : 68,82 4,92.

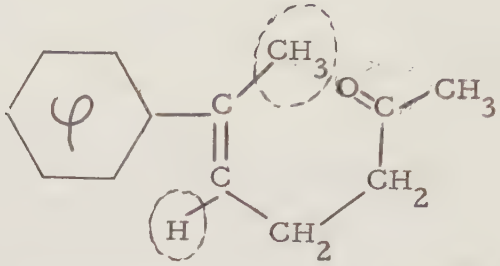
CONCLUSIONS

Vu les résultats précédents, on doit conclure que la phényl-6 heptène-5 one-2 s'est cyclodéshydratée sur la radical méthyle situé sur le carbone en α du noyau aromatique :



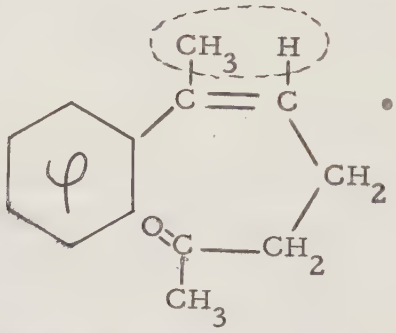
Interprétation

La cyclisation précédente peut être interprétée géométriquement par une configuration "noyau-chaîne" trans vis-à-vis de la double liaison styroléniqu



"trans"

Il est vraisemblable que si le système précédent avait possédé une configuration cis :



"cis"

la cyclodéshydratation en diméthylbenzosubérène aurait pu se produire bien que le système mécanique moléculaire ait alors présenté à l'observation des tensions supérieures.

B - UTILISATION DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE

Bien que la méthode précédente nous ait conduit à un résultat, nous avons pu constater qu'elle ne fournissait pas de produits purs et que le rendement de l'opération était assez médiocre.

La purification des produits obtenus au moyen du réactif de Bradsher faisant intervenir l'acide phosphorique, nous avons songé à employer directement l'acide polyphosphorique à chaud en vue de la cyclodéshydratation envisagée.

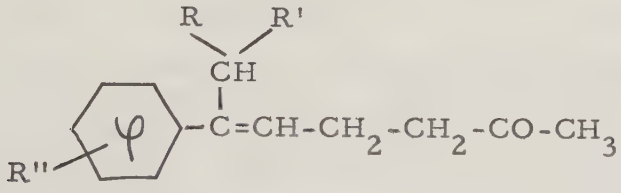
Cet acide présente l'avantage d'agir assez modérément pour que des variations de température ou de temps de réaction s'avèrent moins critiques que pour nombre d'autres réactifs. En outre, les réactions secondaires étant inexistantes, il fournit des produits purs avec de bons rendements, tandis que le terme de la réaction est facilement décelable à la couleur rouge sombre que présente ordinairement le milieu réactionnel.

Nous avons utilisé 2 à 3 ml d'acide phosphorique pur à 85 % (d = 1,7) par gramme de cétone mise en réaction et une quantité d'anhydride phosphorique égale à la moitié en poids de l'acide utilisé. Ces quantités relatives ont été employées par BARNES (71). Si on utilise trop peu d'acide polyphosphorique, le rendement tend à diminuer mais d'autre part si on en utilise trop, on doit ensuite diluer par une trop grande quantité d'eau.

Nous avons déterminé la température optimum requise pour la cyclisation en nous référant à un test signalé par KOO (53) et confirmé par UHLIG (72), consistant à mélanger une trace de substance avec quelques gouttes d'acide polyphosphorique :

- Si le mélange devient immédiatement sombre, on doit opérer à froid ;
- Si le mélange change graduellement , il faut opérer à température de la pièce ;
- Si l'on note seulement l'apparition d'une faible coloration, on doit chauffer. C'est ainsi que nous avons reconnu qu'il nous fallait opérer à chaud.

Nous avons étudié dans ce qui suit la cyclodéshydratation d'un ensemble de méthylcétones γ-éthyléniques δ-substituées de formule générale :



1) Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml à un col et deux tubulures, équipé d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant muni d'une colonne desséchante à chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée de 125 ml, on place l'anhydride phosphorique puis on ajoute l'acide phosphorique par petites fractions en refroidissant le ballon au moyen d'un bain d'eau. On chauffe environ pendant 1 h 30 au bain-marie, puis on ajoute la cétone à cyclodéshydrater. Le milieu réactionnel présente alors une teinte verte évoluant plus ou moins rapidement vers le rouge sombre. On poursuit le chauffage pendant 2 h.

Après refroidissement, on reprend par 200 g de glace, neutralise par le carbonate et extrait à l'éther. Les extraits éthérés sont réunis, lavés une fois par 50 ml d'eau, puis très soigneusement deux fois par 50 ml d'une solution saturée de bicarbonate, puis de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité.

Après séchage du solvant sur sulfate de sodium et évaporation, on distille le résidu sous pression réduite.

2) Résultats expérimentaux

Méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles (R = R' = R'' = H).

Réactifs - Phényl-6 heptène-5 one-2 : 50 g
Acide phosphorique 85 % : 100 ml
Anhydride phosphorique : 85 g

On recueille à la distillation 31 g d'une huile incolore : Eb_{13} = 125-131° ; Rdt = 69 %.

Le résidu pèse 11,5 g ce qui correspond seulement à 23 % du produit mis en réaction, soit beaucoup moins qu'en employant le réactif de Bradsher. (40 % à température ordinaire et 55 % à reflux).

Les hydrocarbures obtenus étant incomplètement séparés à la distillation, les pourcentages relatifs des deux isomères α et β (Tableau III, p. 50) ont été déterminés par chromatographie de partition en phase vapeur.

Isomère α - Huile incolore, Eb_{14} = 126-127° ; n_D^{25} = 1,572 ; d_4^{25} = 0,987 ; R.M. Calc. 55,6 ; Obs. 56,74.

Pourcentage : 68 % de α - 32 % de β.

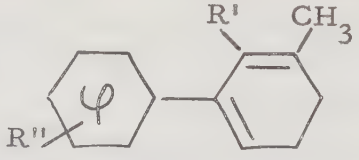
Analyse $C_{13}H_{14}$: Calc. % : C 91,71 H 8,29
Tr. : 91,88 8,25.

Isomère β - Huile incolore, Eb_{14} = 129-130° ; n_D^{25} = 1,584 ; d_4^{25} = 0,995 ; R.M. Calc. 55,6 ; Obs. 57,26.

Analyse : Calc. % : C 91,71 H 8,29
Tr. : 91,82 8,12.

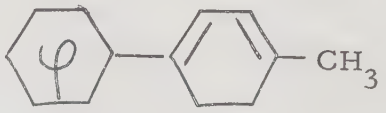
Pourcentage : 3 % de α - 97 % de β.

Remarque - En considérant les réfractions moléculaires observées, nous constatons, et constaterons toujours dans les séries suivantes, que l'exaltation de celle observée sur la fraction de queue est toujours supérieure à celle observée sur la fraction de tête. C'est pourquoi nous pensons que l'isomère :



qui a deux doubles liaisons conjuguées se trouve principalement dans la fraction de queue.

Du reste KEHLSTADT (79) qui a obtenu le méthyl-4 dihydro-5,6 biphényle :



indique une exaltation voisine de 2, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur de celle que nous observons pour la fraction de queue.

Structure des produits de la réaction (Tableau III, p.50).

Elle a été déterminée :

1) par déshydrogénation sur soufre, suivie d'une oxydation permanganique du méthyl-3 biphényle obtenu ;

2) par hydrogénation sur nickel Raney en méthyl-3 hexahydrobiphényle.

1) Déshydrogénation sur soufre en méthyl-3 biphényle

Dans un ballon de 100 ml relié à un flacon de sûreté et à un laveur à soude, nous plaçons 10 g d'hydrocarbure et la quantité théorique de soufre nécessaire à la déshydrogénation soit 1,88 g.

On chauffe pendant 4 h au bain d'huile les réactifs en présence vers 220°, puis on distille grossièrement 9 g d'une huile légèrement colorée : Eb_{13} = 125-130° ; Rdt = 93 %.

Purifications - a) On reprend ce produit brut à ébullition pendant 3/4 d'heure par 40 ml d'une solution de soude commerciale diluée quatre fois. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave les extraits éthérés, les sèche sur sulfate de sodium, puis évapore le solvant.

b) Le résidu est alors placé en solution alcoolique et agité pendant 1 heure en présence de nickel Raney. Après filtration et évaporation de l'alcool, on recueille à la distillation 7 g d'une huile incolore : Eb_{13} = 126-130° ; Rdt = 70 %.

Méthyl-3 biphényle $C_{13}H_{12}$.

Huile incolore ; Eb_{13} = 126-130° ; n_D^{22} = 1,5918 ; d_4^{22} = 1,003. Ces constantes sont en accord avec celles signalées par SHERWOOD, SHORT et STANFIELD (73) :

n_D^{22} = 1,5916 ; d_4^{22} = 1,010.

En outre, le spectre (cf. p. 51) est en accord avec celui publié par CANNON et SUTHERLAND (74).

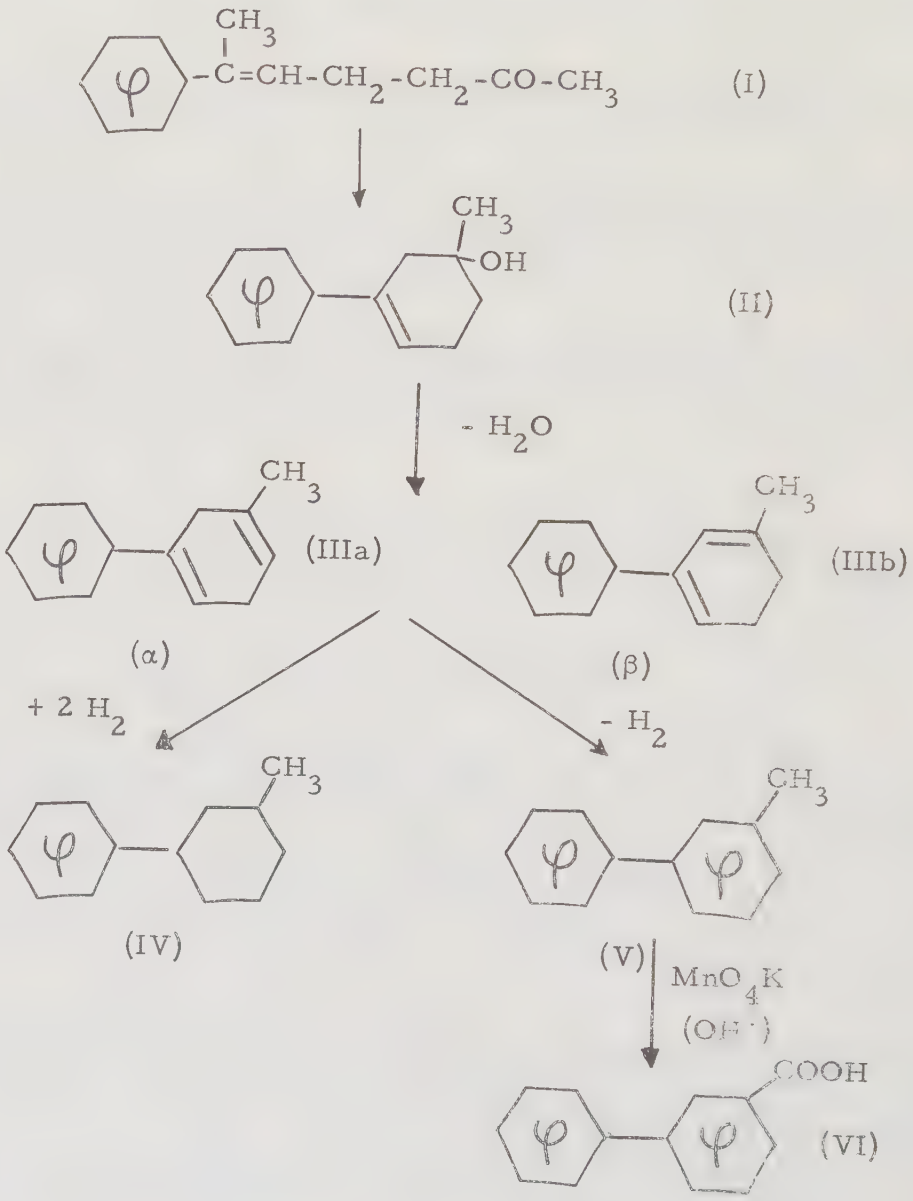
2) Oxydation permanganique du méthyl-3 biphényle en acide métaphénylbenzoïque

Réactifs -		
	Méthyl-3 biphényle	: 3,5 g
	Permanganate de potassium	: 7,5 g
	Eau	:450 ml
	Soude concentrée	: 5 ml

Dans un ballon de 1 litre à 1 col et 2 tubulures, muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée, on place l'hydrocarbure en émulsion dans 100 ml d'eau, puis on ajoute lentement, en chauffant modérément vers 50°, la solution permanganique. L'addition dure 3 heures. Lorsqu'elle est terminée, on chauffe à reflux pendant 14 heures.

TABLEAU III : CYCLODESHYDRATATION DE LA PHENYL-6 HEPTENE-5 ONE-2.

(preuves de structure).



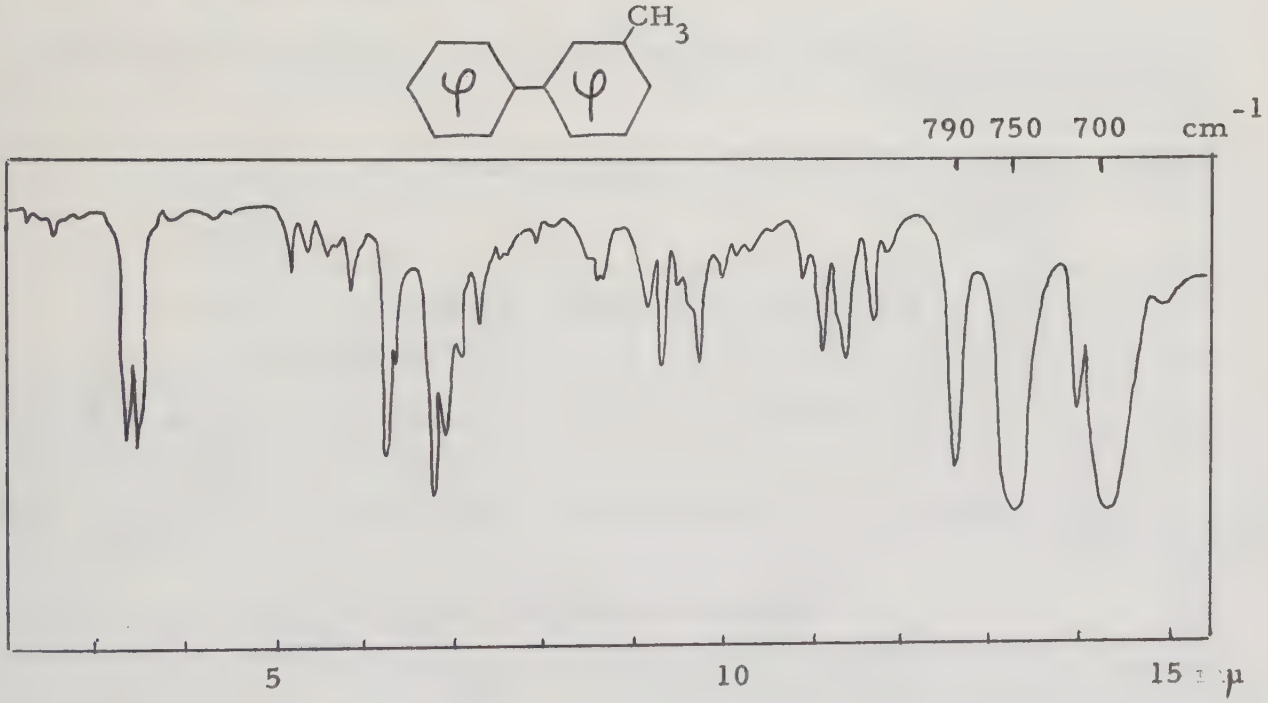
SPECTRE DU METHYL-3 BIPHENYLE

On sait que les effets sont additifs en ce qui concerne les substitutions de deux noyaux benzéniques :

Benzène monosubstitué : doublet à 760-40 cm^{-1} et 700-690 cm^{-1}

Benzène métasubstitué : doublet à 790-70 cm^{-1} et 700 cm^{-1}

On reconnaît effectivement sur le spectre ci-dessus les trois bandes caractéristiques (790 cm^{-1} + 750 cm^{-1} + 700 cm^{-1}) de l'ensemble d'une mono- et d'une métasubstitution.



On filtre et lave le gâteau de bioxyde de manganèse soigneusement à l'eau chaude. On constate la présence de gouttelettes huileuses dans les eaux de filtration et après extraction à l'éther, on recueille 0,9 g de produit non oxydé.

On concentre ensuite les eaux-mères à 100 ml et on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité blanc floconneux obtenu est filtré, séché et repris à l'éther.

Après évaporation, on obtient 0,5 g d'acide métaphénylbenzoïque que l'on recristallise dans l'alcool aqueux à 50 %.

Acide métaphénylbenzoïque $C_{13}H_{10}O_2$.

Paillettes incolores, F = 161° (alcool aqueux) (69) (70).

Analyse $C_{13}H_{10}O_2$: Calc. % : C 78,77 H 5,09
Tr. : 78,42 4,99.

3) Hydrogénation des méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles en méthyl-3 hexahydrobiphényle.

Réactifs - Méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles : 8 g
Nickel Raney : 4 g
Alcool : 75 ml

Volume théorique d'hydrogène : 2,1 litres
Volume absorbé : 2 litres en 17 h.

Cette hydrogénation est donc très longue et requiert un chauffage aux infra-rouge.

On recueille à la distillation 6 g d'une huile incolore : Eb_{18} = 120-122° Rdt = 75 %.

Méthyl-3 hexahydrobiphényle $C_{13}H_{18}$

Huile incolore, Eb_{18} = 120-122° ; n_D^{25} = 1,520 ; d_4^{25} = 0,930 ; LINSK (77) indique pour ce produit : n_D^{20} = 1,5232.

Analyse $C_{13}H_{18}$: Calc. % : C 89,60 H 10,41
Tr. : 89,77 10,59.

Conclusions

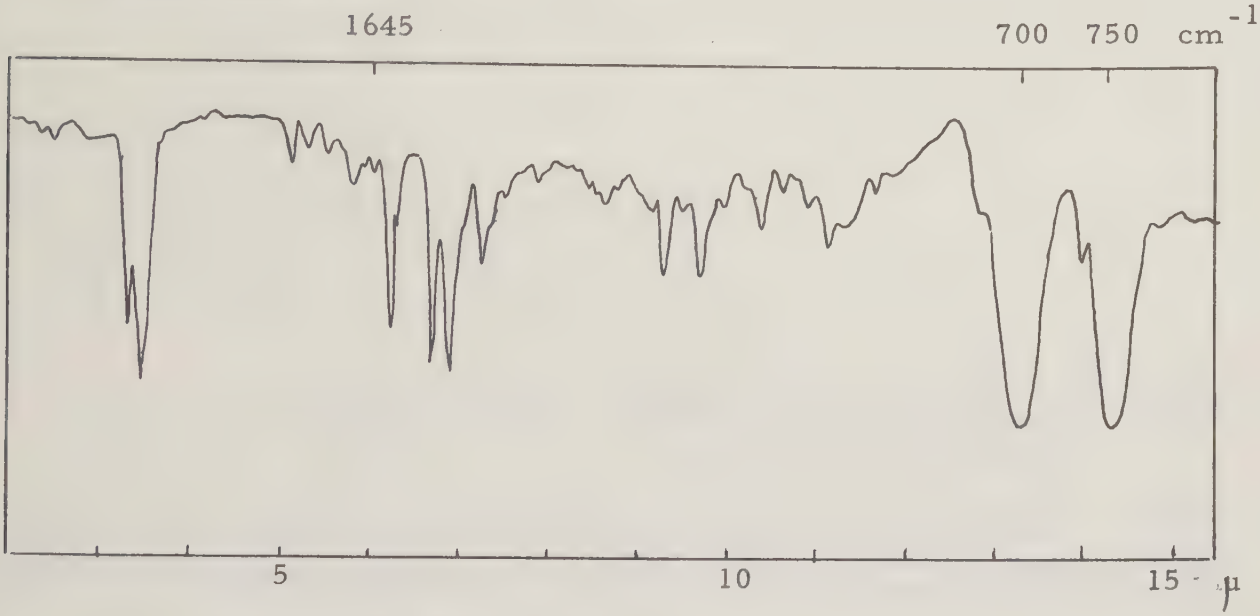
La phényl-6 heptène-5 one-2 se cyclodéshydrate encore en faisant intervenir le groupement méthyle situé sur le carbone en α du noyau lorsque l'on emploie l'acide polyphosphorique.

Du reste, les spectres des méthyl-3 dihydrobiphényles obtenus :
- soit à partir du réactif de Bradsher,
- soit à partir de l'acide polyphosphorique

sont absolument identiques (Cf. spectres page 53).

SPECTRES DES METHYL-3 DIHYDRO-(2,5 et -4,5) BIPHENYLES

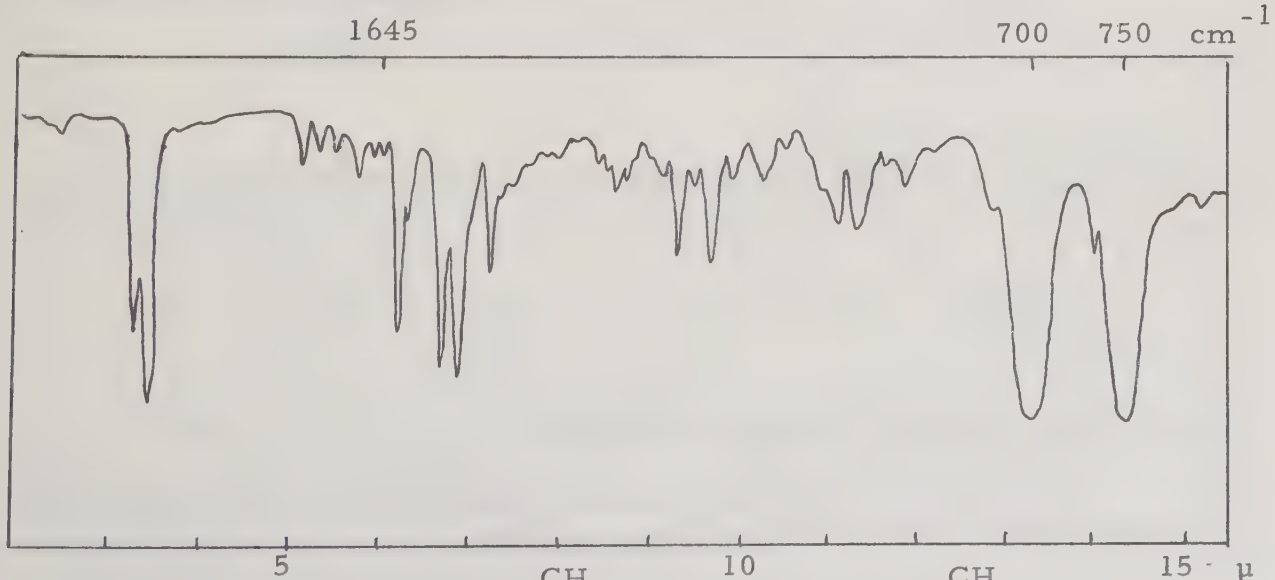
1) Réactif de Bradsher

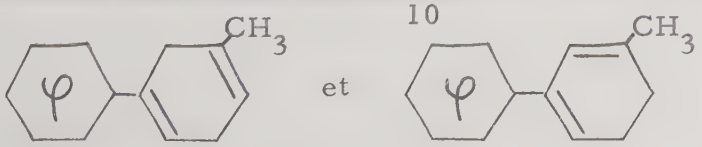


On reconnaît le couple de bandes caractéristiques d'une monosubstitution sur un noyau benzénique : 700 cm^{-1} + 750 cm^{-1}.

La faible bande à 1645 cm^{-1} est due à la double liaison trisubstituée $R_1R_2C{=}CHR_3$.

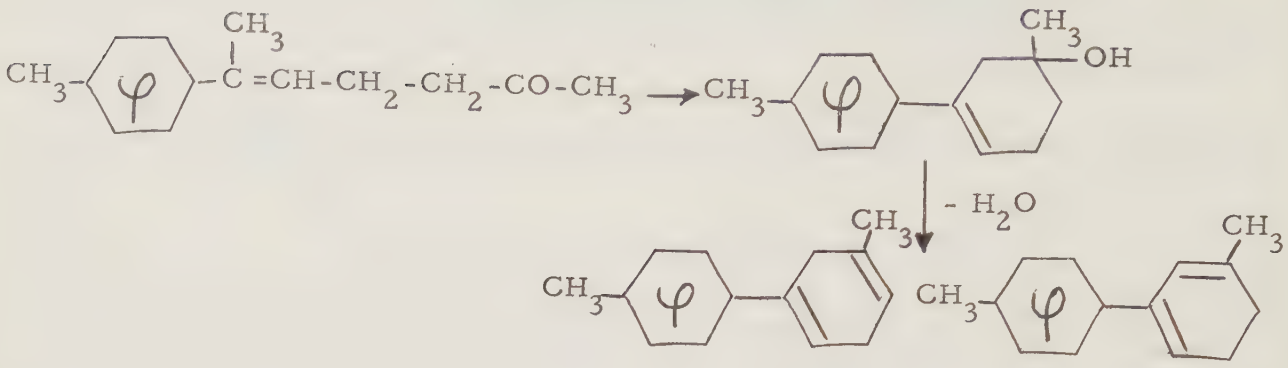
2) Acide polyphosphorique





Diméthyl-3, 4' dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles

(R = R' = H ; R'' = CH_3).



Réactifs - p-Tolyl-6 heptène-5 one-2 : 49 g
Acide phosphorique 85 % : 150 ml
Anhydride phosphorique : 125 g

Après traitement habituel, on recueille à la distillation 28 g d'une huile incolore : Eb_4 = 118-125° ; Rdt = 63 % ; par fractionnement, on obtient les fractions a) et b).

a) Fraction Eb_4 = 119-120°.

Huile incolore, contenant respectivement 72 % et 28 % de chaque isomère : n_D^{25} = 1,5568 ; d_4^{25} = 0,963 ; R.M. Calc. 60,12 ; Obs. 61,57.

Analyse $C_{14}H_{16}$: Calc. % : C 91,25 H 8,75
Tr. : 91,00 8,86.

b) Fraction Eb_4 = 124-125°.

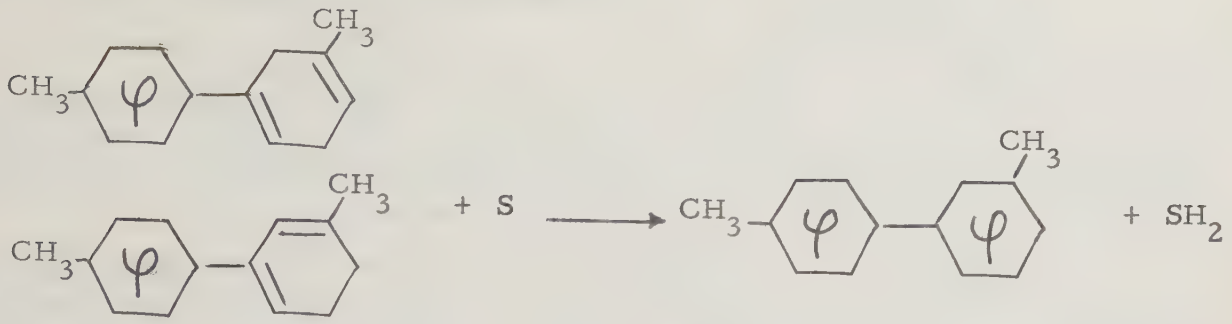
Huile incolore, contenant respectivement 12 % et 88 % de chaque isomère : n_D^{25} = 1,5740 ; d_4^{25} = 0,981 ; R.M. Calc. 60,12 ; Obs. 61,98.

Analyse $C_{14}H_{16}$: Calc. % : C 91,25 H 8,75
Tr. : 91,07 8,41.

Structure du produit de cyclodéshydratation

Nous avons prouvé la structure biphénylique par déshydrogénation sur soufre suivie d'une oxydation permanganique du diméthyl-3, 4' biphényle obtenu.

1) Déshydrogénation sur soufre en diméthyl-3,4' biphényle



Réactifs - Diméthyl-3,4' dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles : 16 g
Soufre en fleur (quantité théorique) : 2,8 g

On chauffe les réactifs en présence pendant 2 h 30 vers 220° au bain d'huile, puis on distille grossièrement 14 g d'une huile colorée. Rendement en produit brut : 87 %.

On purifie, comme il a été dit, par la soude aqueuse, puis par agitation en solution alcoolique avec un peu de nickel Raney.

On recueille alors 12,6 g d'une huile incolore : Eb_5 = 123-124° ; Rendement en produit purifié : 79 %.

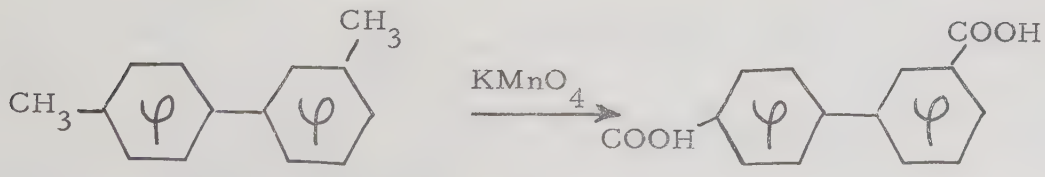
Diméthyl-3,4' biphényle $C_{14}H_{14}$

Huile incolore, Eb_5 = 123-124° ; n_D^{20} = 1,5900 ; d_4^{20} = 0,995.

Ces constantes sont en accord avec celles signalées par KRUBER (75) et par JOHNSON (76).

Analyse $C_{14}H_{14}$: Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. : 92,13 7,96.

2) Oxydation permanganique du diméthyl-3,4' biphényle en acide biphényl-dicarboxylique-3,4'



Réactifs - Diméthyl-3,4' biphényle : 7 g
Permanganate de potassium (quantité théorique + 20 % en excès) : 30
Eau (solution à 2 % de permanganate de potassium) : 1 500 ml
Soude concentrée : : 10 ml

Après avoir mis l'hydrocarbure en émulsion dans 100 ml d'eau, on ajoute goutte à goutte la solution permanganique, la température étant maintenu vers 40°. L'addition terminée, on chauffe modérément entre 40° et 70° pendant 15 heures, puis on achève par un chauffage à reflux de 6 h.

Après le traitement habituel, on recueille 1,6 g de produit non oxydé. Le précipité obtenu après acidification par l'acide chlorhydrique et filtration est séché et repris à ébullition par l'alcool amylique jusqu'à ce que l'on obtienne plus aucune recristallisation à froid.

On recueille ainsi 3,5 g d'acide biphényldicarboxylique-3,4' ; Rdt =50

Acide biphényldicarboxylique-3,4' $C_{14}H_{10}O_4$.

Cristaux blancs, F = 330° (alcool amylique normal).

WEILER (78) indique pour cet acide : F = 333,5° - 334,5°.

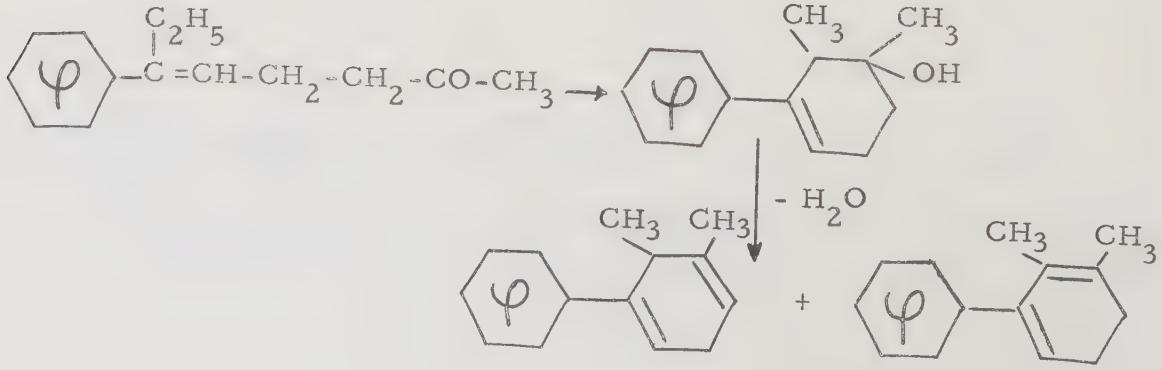
Analyse $C_{14}H_{10}O_4$: Calc. % : C 69,46 H 4,13
Tr. : 69,32 4,31.

Diméthyl-2,3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles

(R = CH_3, R' = R'' = H).

Il était important de savoir si la cyclodéshydratation intéressait les hydrogènes, en α de la double liaison, portés par le substituant.

A cet effet, nous avons utilisé non plus un radical méthyle (R = R' = H) mais un radical éthyle (R = CH_3, R' = H).



Réactifs - Phényl-6 octène-5 one-2 : 50 g
Acide phosphorique à 85 % : 150 ml
Anhydride phosphorique : 125 g

Après traitement habituel, on recueille à la distillation 27 g d'une huile incolore, Eb_{20} = 135-146° ; Rdt = 56 %.

Résidu vitrifié : 18 g, soit 36 % de la cétone mise en réaction.

Par fractionnement, on obtient les fractions a) et b). (Cf. les chromatogrammes p.58).

a) Fraction Eb_{20} = 135-136°.

Contient respectivement 84 % et 16 % de chaque isomère : n_D^{25} = 1,5450 ; d_4^{25} = 0,959 ; R.M. Calc. 60,12 ; Obs. 60,66.

Analyse $C_{14}H_{16}$: Calc. % : C 91,25 H 8,75
Tr. : 90,50 9,28.

b) Fraction Eb_{20} = 142°.

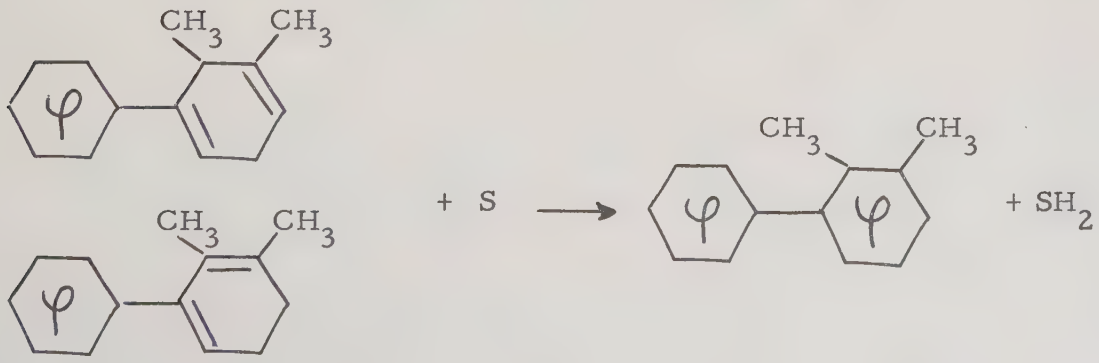
Contient respectivement 31 % et 69 % de chaque isomère : n_D^{25} = 1,5747 ; d_4^{25} = 0,994 ; R.M. Calc. 60,12 ; Obs. 61,18.

Analyse $C_{14}H_{16}$: Calc. % : C 91,25 H 8,75
Tr. : 91,24 8,68.

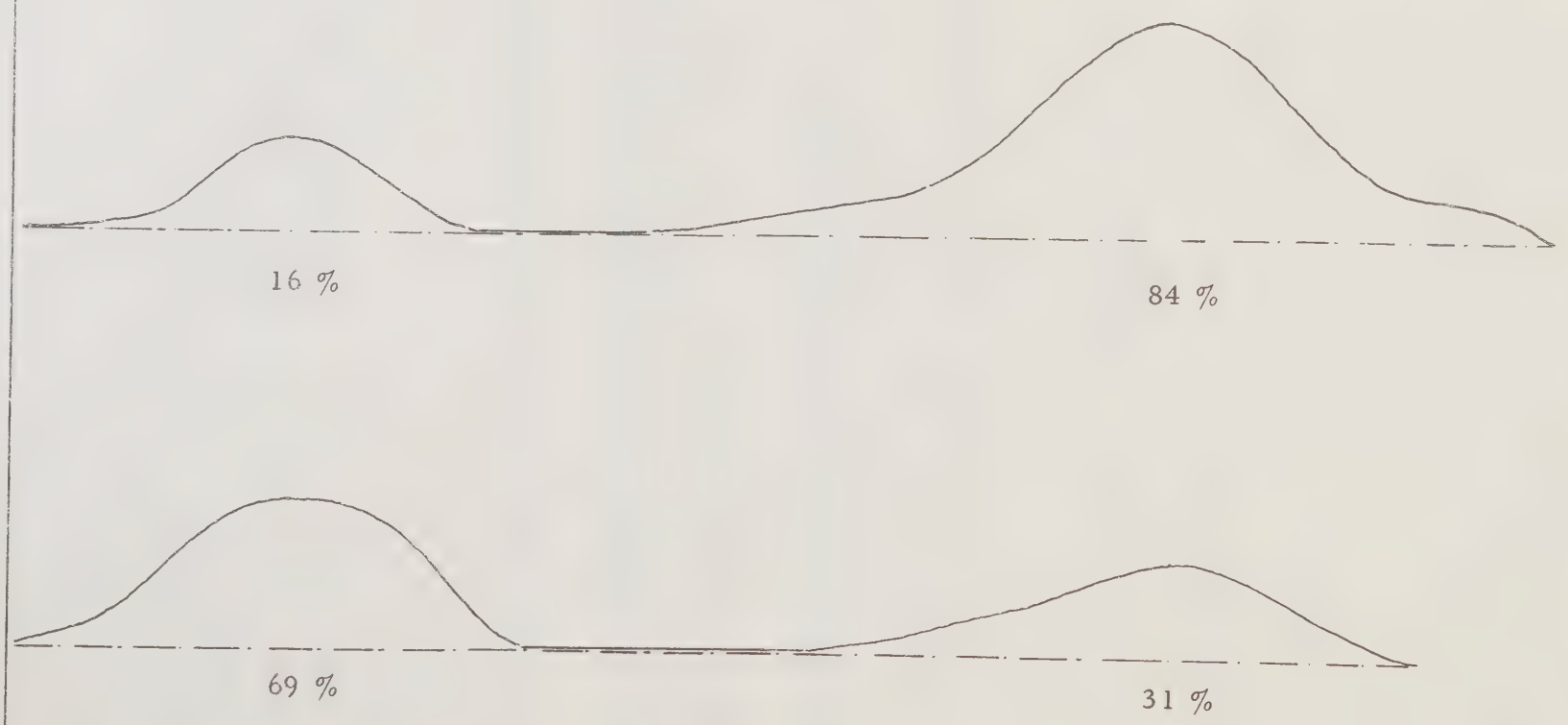
Structure du produit de cyclodéshydratation

Nous avons montré la structure biphénylique uniquement par déshydrogénation sur soufre, le diméthyl-2,3 biphényle obtenu étant un produit cristallisé connu.

1) Déshydrogénation sur soufre en diméthyl-2,3 biphényle.



CHROMATOGRAMMES DES DIMETHYL-2,3 DIHYDRO-(2,5 et -4,5) BIPHENYLES.



Réactifs - Diméthyl-2,3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles : 18,7 g
Soufre en fleur (quantité théorique) : 3,3 g

On chauffe les réactifs en présence pendant 2 h, vers 220°, puis on recueille à la distillation 15 g d'une huile jaune : Eb_{17} = 142-148° ; Rdt = 81 %.

On purifie par la soude aqueuse, puis par agitation en solution alcoolique avec un peu de nickel Raney. On recueille alors à la distillation 12 g d'une huile incolore : Eb_{20} = 145-147° ; Rdt en produit purifié : 65 %.

Diméthyl-2,3 biphényle $C_{14}H_{14}$

Huile incolore en surfusion : n_D^{25} = 1,5777 ; d_4^{25} = 0,996 ; R.M. Calc. 59,65 ; Obs. 60,61.

Donne des cristaux blancs par refroidissement, F = 41° (éther de pétrole), résultat en accord avec JOHNSON (76) qui indique : F = 41,8 - 42,3°.

Analyse $C_{14}H_{14}$: Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. : 92,17 7,65.

Conclusions

Les réactions précédentes prouvent bien que, comme nous avons voulu le montrer, ce sont les hydrogènes, en α de la double liaison et portés par le substituant, qui interviennent dans la réaction de cyclodéshydratation.

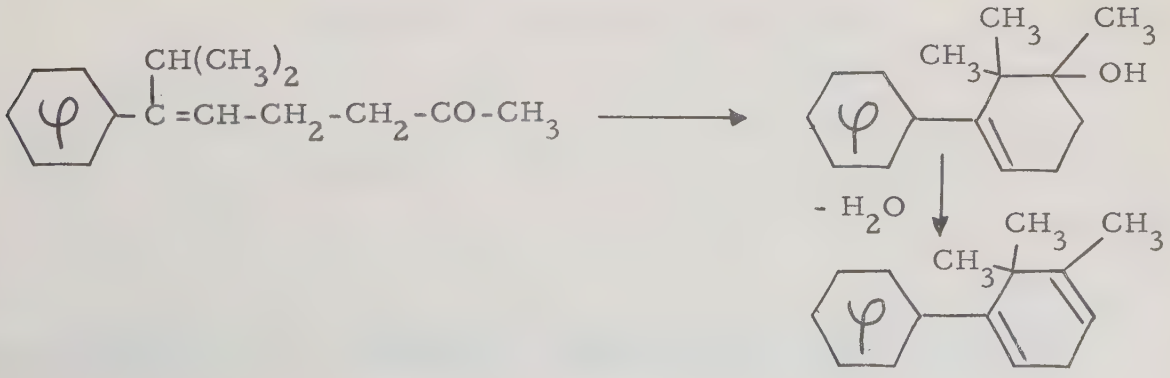
Triméthyl-2,2,3 dihydro-2,5 biphényle

(R'' = H ; R = R' = CH_3)

Nous avons voulu étudier la cyclodéshydratation d'un composé ne possédant qu'un hydrogène sur le carbone du substituant, placé en α de la liaison éthylénique, car, dans ces conditions, cela nous permettait :

a) de confirmer dans une certaine mesure, la formation d'un carbinol tertiaire intermédiaire,

b) de vérifier, vu l'unicité de la déshydratation ultérieure, que l'on obtenait un seul hydrocarbure ne fournissant qu'un pic à la chromatographie.



Réactifs - Phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 : 35 g
Acide phosphorique : 105 ml
Anhydride phosphorique : 89 g

En opérant à priori dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire au bain-marie bouillant, nous avons obtenu un produit souillé d'impuretés oxygénées :

Analyse $C_{15}H_{18}$: Calc. % : C 90,85 H 9,15
Tr. : 88,85 9,46.

Pour cette raison, nous avons opéré au bain d'huile vers 135°. L'addition de la cétone se traduit par une élévation de température de 10° tandis que le mélange vire très rapidement au brun-rouge.

Après traitement habituel, on distille 22 g d'une huile jaune : Eb_{21} = 152-165° ; Rdt = 69 %.

Purification par chromatographie sur alumine

La colonne a deux centimètres de diamètre. Elle a été remplie sur une longueur de 25 cm par de l'alumine activée par 3 h de chauffage à 380° et montée sur vide partiel.

La chromatographie a été effectuée sur 5,8 g de produit précédent en employant comme éluant l'éther de pétrole (60-70°). Après le passage sur la colonne et l'évaporation du solvant, on recueille 5,6 g d'une huile incolore : Eb_{18} = 151-158°.

Triméthyl-2,2,3 dihydro-2,5 biphényle $C_{15}H_{18}$.

Huile incolore : Eb_{18} = 153-154° ; n_D^{25} = 1,5600 ; d_4^{25} = 0,993 ; R.M. Calc. 64,34 ; Obs. 64,56.

Analyse $C_{15}H_{18}$: Calc. % : C 90,85 H 9,15
Tr. : 90,93 9,23.

Structure du produit de cyclodéshydratation

Nous espérions effectuer la réaction :

et retrouver ainsi le diméthyl-2,3 biphényle, F = 41°, que nous avions préparé au paragraphe précédent.

Réactifs - Triméthyl-2,2,3 dihydro-2,5 biphényle : 12,5 g
Soufre - (théorie) : 2 g

Après un chauffage des réactifs en présence pendant 2 h au bain d'huile vers 220°, une distillation grossière nous fournit 10,5 g d'une huile jaune. Après purification, nous recueillons à la distillation 8 g d'une huile incolore, réfractaire à toute cristallisation.

1) Eb_{16} = 143-148° ; n_D^{25} = 1,5500 ; d_4^{25} = 0,993.

2) Eb_{16} = 148-156° ; n_D^{25} = 1,573 ; d_4^{25} = 1,014.

que nous supposons, sous réserve de transposition, être le dihydrobiphényle de départ.

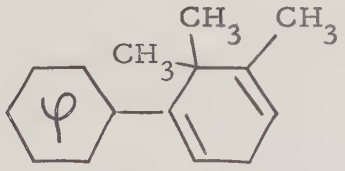
Après une nouvelle purification par chromatographie sur alumine, l'analyse nous le confirme :

$C_{15}H_{18}$:	Calc. % :	C	90,85	H 9,15
	Tr. :		90,97	8,98.

En renouvelant l'opération à température plus élevée, c'est-à-dire en effectuant la réaction vers 230-270° pendant 2 h, nous avons obtenu le même résultat.

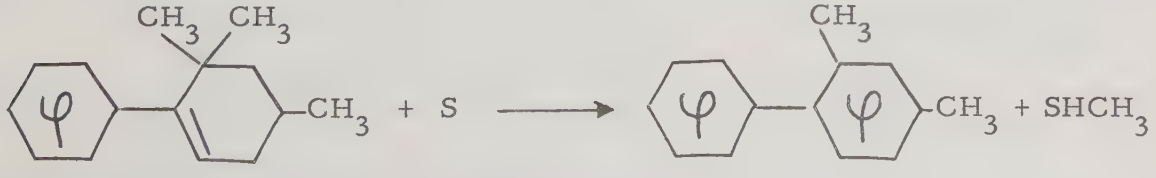
Conclusions

En considérant la structure du triméthyl-2,2,3 dihydro-2,5 biphényle :



nous constatons l'absence d'atome d'hydrogène en α du groupement gem-diméthyle ce qui doit rendre difficile l'aromatisation du cycle.

Du reste, CHAPURLAT (80) essayant de déshydrogéner le phényl-1 triméthyl-4,6,6 cyclohexène-1, suivant la réaction :



ne parvient pas au diméthyl-2,4 biphényle attendu.

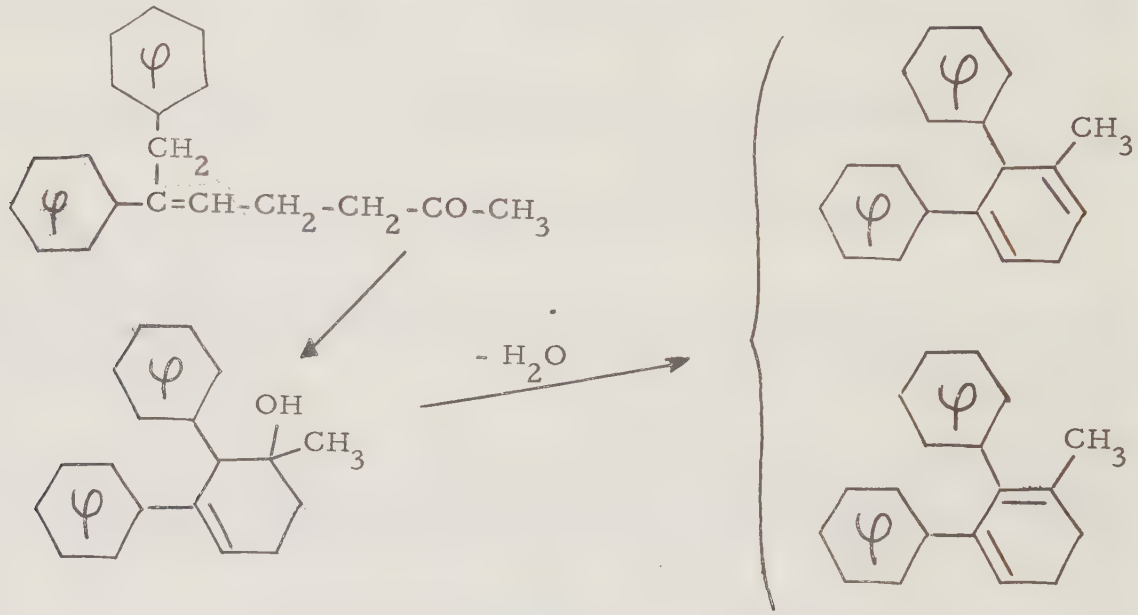
Nous avons pourtant conclu, par analogie avec les réactions précédentes à la formation du triméthyl-2,2,3 dihydro-2,5 biphényle.

D'autre part, nous n'avons obtenu qu'un seul pic à la chromatographi en phase vapeur, ce qui nous permet de conclure à la présence d'un seul hydrocarbure.

Phényl-2 méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles

(R = C_6H_5 ; R' = R'' = H).

Nous avons voulu savoir si la réaction de cyclodéshydratation s'effect normalement lorsqu'un noyau aromatique étant contigü au groupement méthylène qui intervient dans la cyclisation.



Réactifs - Diphényl-6,7 heptène-5 one-2 : 35 g
Acide phosphorique pur : 100 ml
Anhydride phosphorique : 85 g

On emploie le mode opératoire habituel en prolongeant cependant le chauffage au bain-marie bouillant durant 4 h 30, la teinte du mélange réactionnel fonçant beaucoup moins vite qu'à l'ordinaire et restant jaune.

Après traitement habituel, on distille 20 g d'une huile légèrement jaune : $Eb_{1,5}$ = 150-163° ; Rdt = 62 % ; Résidu : 11 g, soit 31 % de la cétone mise en réaction.

Le produit est purifié comme précédemment par chromatographie sur alumine, l'élution étant effectuée avec de l'éther de pétrole.

Dans les conditions actuelles, d'utilisation de l'appareil à chromatographie en phase vapeur, il n'est pas possible d'obtenir les deux isomères par suite de leur point d'ébullition trop élevé. Ne pouvant dès lors fournir les pourcentages relatifs des deux constituants, nous donnons les constantes suivantes à titre indicatif.

Phényl-2 méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5)biphényles $C_{19}H_{18}$.

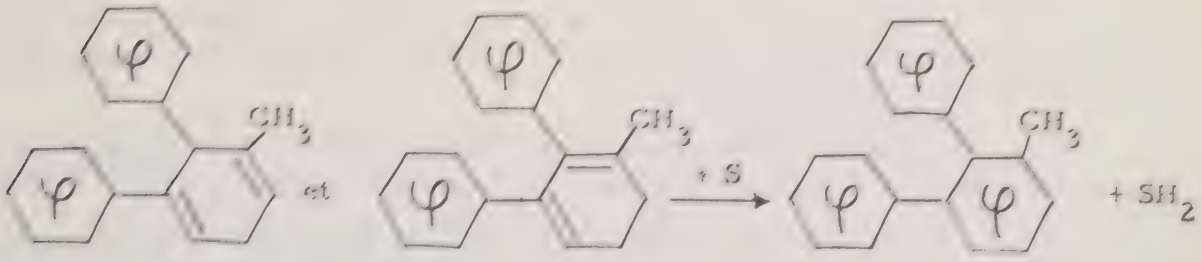
Huile incolore, $Eb_{1,5}$ = 150-163° ; n_D^{25} = 1,6022 ; d_4^{25} = 1,054 ; R.M. Calc. 79,60 ; Obs. 80,29.

Analyse $C_{19}H_{18}$: Calc. % : C 92,63 H 7,37
Tr. : 92,72 7,16.

Structure du produit de cyclodéshydratation

Nous avons prouvé la structure biphénylique par déshydrogénation sur soufre, suivie d'une oxydation permanganique du phényl-2 méthyl-3 biphényle obtenu.

1) Déshydrogénation sur soufre en phényl-2 méthyl-3 biphényle



Réactifs - Phényl-2 méthyl-3 dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles : 13,9 g
Soufre en fleur (quantité théorique) : 1,8 g

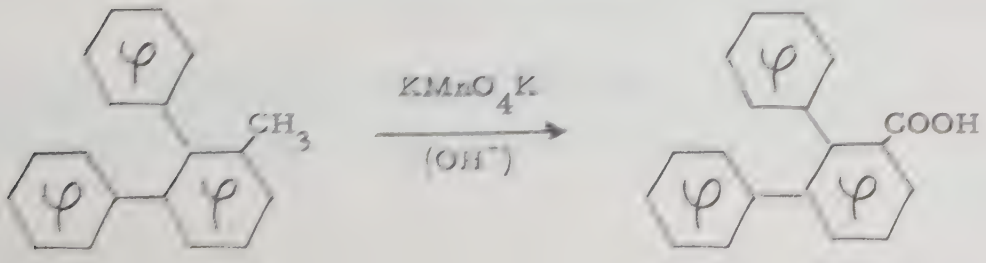
Après avoir chauffé pendant 3 h les réactifs en présence vers 220-240°, on distille grossièrement 11,7 g d'une huile jaune ; Rdt en produit brut : 84 %. Après purification, on obtient à la distillation une huile incolore : $Eb_{0,7}$ = 156-159° qui cristallise au bout de quelques heures.

Phényl-2 méthyl-3 biphényle $C_{19}H_{16}$.

Cristaux blancs, F = 62° (alcool).

Analyse $C_{19}H_{16}$: Calc. % : C 93,40 H 6,60
Tr. : 93,67 6,54.

2) Oxydation permanganique du phényl-2 méthyl-3 biphényle en acide o-terphénylcarboxylique-3'.



Réactifs -		
	Phényl-2 méthyl-3 biphényle	: 6,2 g
	Permanganate de potassium	: 10 g
	Eau	: 600 ml
	Soude concentrée	: 5 ml

On place l'hydrocarbure en émulsion dans 100 ml d'eau et on ajoute goutte à goutte, la solution à 2 % de permanganate de potassium, en maintenant la température vers 40°. L'addition terminée, on poursuit le chauffage pendant 9 h à cette température, puis l'on chauffe ensuite à reflux pendant 10 h.

Après le traitement habituel, il reste encore en surface de nombreuse gouttelettes huileuses que l'on suppose être de l'hydrocarbure non oxydé. On filt donc le gâteau de bioxyde à froid de façon que le produit se retrouve sous forme cristallisée.

a) Traitement du gâteau de bioxyde de manganèse

On l'essore à fond, le sèche puis le reprend à reflux par l'alcool absol Dans ces conditions, on dissout le produit de départ qui, après filtration, recris tallise par refroidissement.

On récupère ainsi 2,3 g d'un produit cristallisé (F = 62°), c'est-à-dire le produit de départ. Il y a donc 37 % de produit qui n'a pas réagi.

On disperse le gâteau de bioxyde de manganèse dans l'eau bouillante afin de s'assurer que la dissolution des sels a bien été totale, puis on filtre et réunit les deux solutions.

b) Traitement de la solution aqueuse

1) On la concentre jusqu'à environ 100 ml puis on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH = 1. On obtient ainsi un précipité blanc qui, après refroidissement, est filtré et essoré sur buchner puis placé quelques heures à l'étuve à 50°.

On reprend à reflux par le méthanol, solvant de l'acide benzoïque et de l'acide attendu. Après évaporation, on recueille un solide blanc cristallisé.

2) Séparation de l'acide benzoïque

Ce dernier a pu se former par dégradation. On reprend à l'eau bouillante. On constate la présence d'un insoluble en très faible quantité. On filtre. Par refroidissement de la solution précédente, on obtient 0,3 g d'acide benzoïque F = 120°.

3) L'acide o-terphénylcarboxylique-3' recueilli sur verre fritté est recristallisé dans l'éther de pétrole (60-70°).

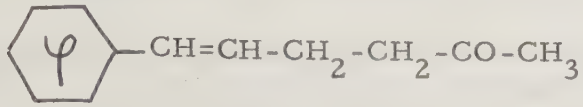
Acide o-terphénylcarboxylique-3' $C_{19}H_{14}O_2$.

Cristaux blancs, F = 163° (éther de pétrole) ; ALDER (81) indique : F = 161°.

Analyse $C_{19}H_{14}O_2$: Calc. % : C 83,19 H 5,14
Tr. : 83,34 5,24.

REMARQUE - Traitement de la cinnamylacétone par l'acide polyphosphorique.

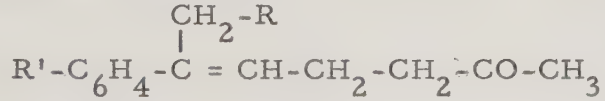
Cette méthylcétone γ-éthylénique :



a une structure analogue à celles que nous avons étudiées précédemment mais ne possède pas de substituant en α du noyau aromatique, c'est pourquoi, nous avons vérifié que, traitée par l'acide polyphosphorique, dans les conditions décrites, elle ne conduisait qu'à des résines.

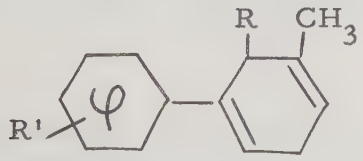
CONCLUSIONS

Soumises à l'action, soit du réactif de Bradsher, soit mieux de l'acide polyphosphorique, les cétones (I) :

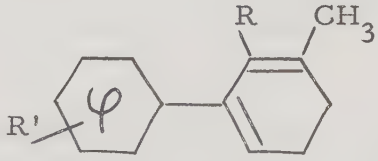


(I)

subissent une cyclodéshydratation donnant un mélange de deux hydrocarbures isomères qui sont des trialcoyl-2, 3, 4' dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles (IIa) et (IIb).



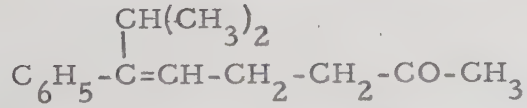
(IIa)



(IIb)

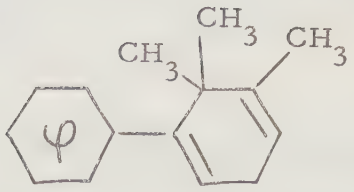
La présence de deux isomères (IIa) et (IIb) ainsi que leurs pourcentages ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur ; mais ces isomères sont incomplètement séparés par distillation.

D'autre part, si on utilise la phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 (III) :



(III)

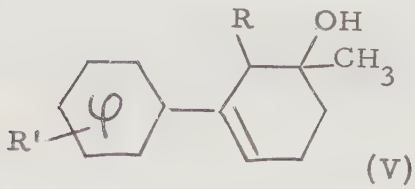
qui possède un seul hydrogène disponible sur le carbone placé en α de la liaison éthylénique, on obtient un seul hydrocarbure (IV) :



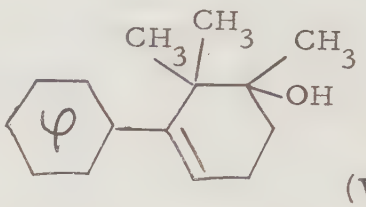
(IV)

comme le montre la chromatographie en phase vapeur.

La formation des hydrocarbures (IIa) et (IIb) peut s'expliquer en supposant la formation intermédiaire de l'alcool (V) :



(V)

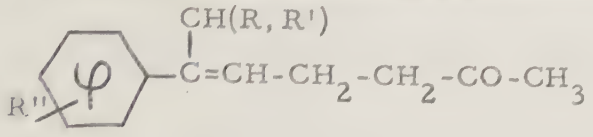


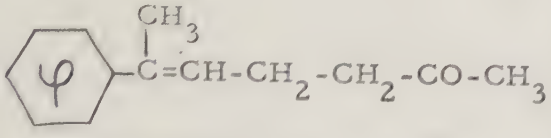
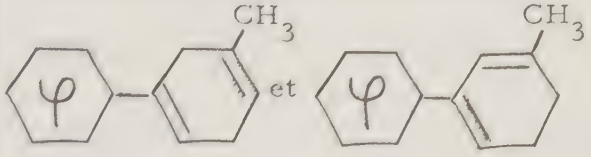
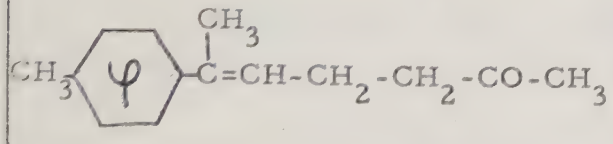
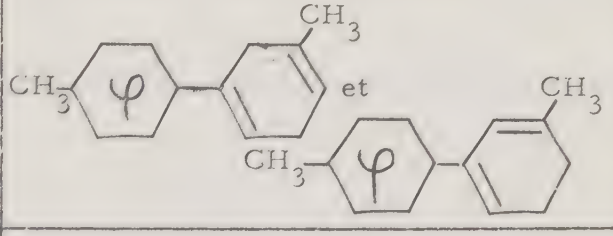
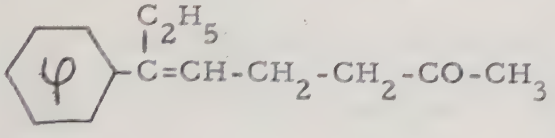
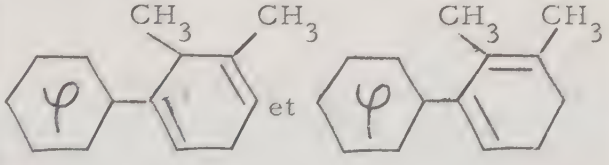
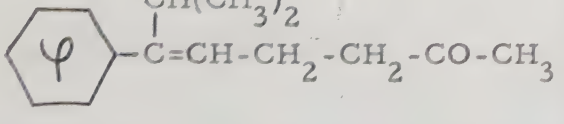
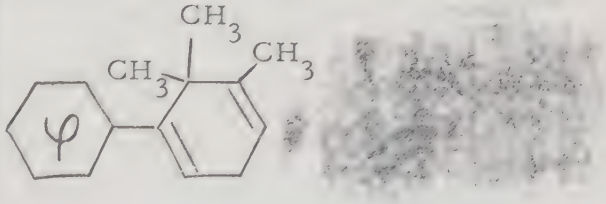
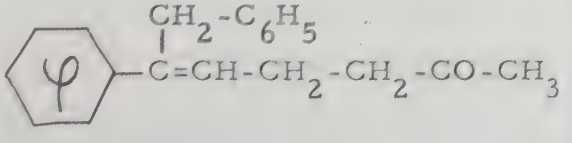
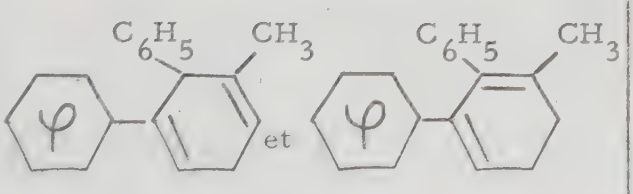
(VI)

qui se déshydraterait ensuite dans les deux sens possibles, alors que (VI) n'aurai qu'une seule possibilité (toute transposition étant écartée).

Tableau IV

CYCLODESHYDRATATION DE CETONES DE FORMULE GENERALE :

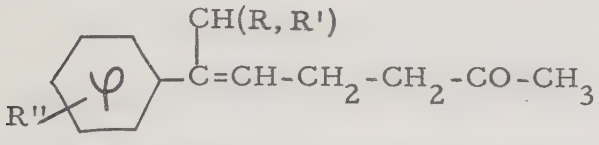


Cétones	Hydrocarbures	Rdt
1) R = R' = R'' = H 		69 %
2) R = R' = H ; R'' = CH_3 		63 %
3) R = R'' = H ; R' = CH_3 		56 %
4) R'' = H ; R = R' = CH_3 		69 %
5) R = R'' = H ; R' = C_6H_5 		62 %

CHAPITRE IV

PREPARATION D'ALCOOLS γ-ETHYLENIQUES δ-ARYLES δ-SUBSTITUES.

Pour réduire sélectivement la fonction cétone sans saturer la double liaison des cétones arylaliphatiques :



nous avons songé tout d'abord à utiliser la réduction par le sodium et l'eau. En fait, vue la configuration styrolénique du produit, nous avons été conduit simultanément à la cétone saturée, à l'alcool éthylénique et à l'alcool saturé correspondant.

C'est pourquoi, nous avons employé l'aluminohydrure de lithium, réactif qui, comme nous le savons, est extrêmement sélectif.

I - MODE OPERATOIRE

Dans un ballon de 1 litre à 1 col et 3 tubulures, équipé d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant, muni d'un tube desséchant à chlorure de calcium, d'une ampoule de coulée et d'une gaine thermométrique, nous plaçons en suspension l'aluminohydrure dans 75 à 100 ml d'éther anhydre. La réfrigération de l'appareil, assurée par un mélange de glace et de sel, n'est mise en place qu'une fois la suspension précédente effectuée.

Lorsque la température dans le ballon atteint -5° - 0°, on additionne goutte à goutte la solution éthérée de la cétone de façon à ce que la température reste inférieure à +10°. L'addition dure environ 1 heure.

Cette dernière terminée, on poursuit l'agitation pendant 1 heure en maintenant la réfrigération, puis on hydrolyse avec précaution en ajoutant goutte à goutte quelques ml d'eau puis de l'acide sulfurique à 10 % jusqu'à dissolution de l'alumine.

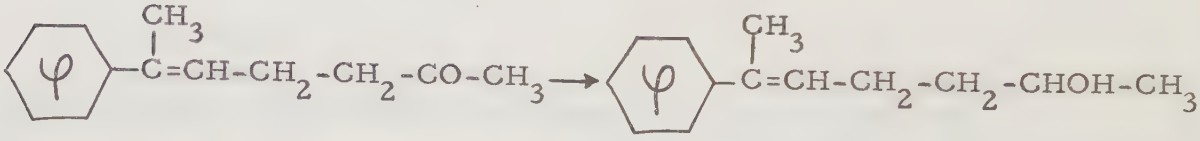
On décante alors la couche éthérée puis relargue la couche aqueuse avant de l'extraire à nouveau par l'éther. Les extraits éthérés sont réunis, lavés séchés sur sulfate de sodium et évaporés. On distille le résidu sous pression réduite.

Les alcools secondaires éthyléniques obtenus sont des huiles incolores Les rendements sont excellents et voisins de 90 %.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Phényl-6 heptène-5 ol-2 $C_{13}H_{18}O$.

(R = R' = R'' = H)



Réactifs - Phényl-6 heptène-5 one-2 : 50 g
Aluminohydrure de lithium : 4,5 g
Ether anhydre : 200 ml

On obtient à la distillation 45 g d'une huile incolore : $Eb_{1,5}$ = 131-132 Rdt = 89 %.

Huile incolore, $Eb_{1,5}$ = 131-132° ; n_D^{25} = 1,5427 ; d_4^{25} = 0,981 ; R.M. Calc. 59,69 ; Obs. 61,10.

Analyse $C_{13}H_{18}O$: Calc. % : C 82,06 H 9,54
Tr. : 82,12 9,71.

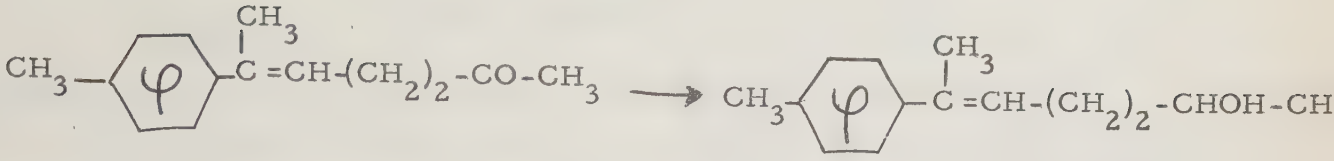
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Les dinitro-3,5 benzoates ont tous été préparés de manière identique : On dissout l'alcool dans la quantité théorique de pyridine (1 mole de pyridine par mole d'acide chlorhydrique formé), puis on ajoute le chlorure d'acide, employé avec un excès de 10 %. Il se produit un très net échauffement, suivi d'une prise en masse au refroidissement. On lave par une solution aqueuse de soude à 1 % jusqu'à pH alcalin puis à l'eau jusqu'à neutralité. On termine par un lavage avec une solution chlorhydrique à 1 %, puis de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité. On recristallise à partir de l'alcool en ayant soin d'en employer un volume suffisant, car les dinitrobenzoates formés sont souvent des dérivés à bas point de fusion qui se liquéfient sans se dissoudre, ce qui provoque au refroidissement un phénomène de surfusion.

Cristaux jaune-pâle, F = 97,5° (alcool).

Analyse $C_{20}H_{20}O_6N_2$: Calc. % : N 7,29 ; Tr. % : 7,57.

p-Tolyl-6 heptène-5 ol-2 $C_{14}H_{20}O$

(R = R' = H ; R'' = CH_3).



Réactifs - p-Tolyl-6 heptène-5 one-2 : 20 g
Aluminohydrure de lithium : 3 g
Ether anhydre : 150 ml

On recueille à la distillation 18 g d'une huile incolore : Eb_5 = 140-145° ; Rdt = 90 %.

Huile incolore, $Eb_{0,7}$ = 135-136° ; n_D^{25} = 1,5330 ; d_4^{25} = 0,964 ; R.M. Calc. 64,58 ; Obs. 65,60.

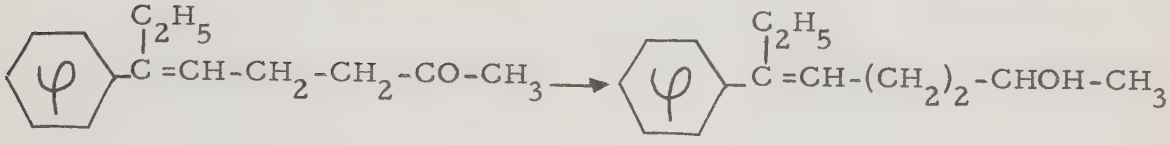
Analyse $C_{14}H_{20}O$: Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. : 82,12 9,71.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux jaune pâle, F = 114° (alcool).

Analyse $C_{21}H_{22}O_6N_2$: Calc. % : N 7,03 ; Tr. % : 7,21.

Phényl-6 octène-5 ol-2 $C_{14}H_{20}O$.

(R = R'' = H ; R' = CH_3).



Réactifs - Phényl-6 octène-5 ol-2 : 25 g
Aluminohydrure de lithium : 3 g
Ether anhydre : 150 ml

On recueille à la distillation 22,5 g d'une huile incolore : Eb_1 = 131-135° ; Rdt = 89 %.

Huile incolore ; Eb_1 = 131-135° ; n_D^{25} = 1,5277 ; d_4^{25} = 0,963 ; R.M. Calc. 64,58 ; Obs. 65,29.

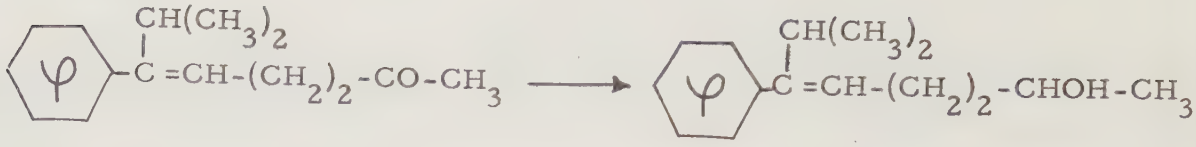
Analyse $C_{14}H_{20}O$: Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. : 82,24 9,92.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 82° (alcool).

Analyse $C_{21}H_{22}O_6N_2$: Calc. % : N 7,03 ; Tr. % : 7,10.

Phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2 $C_{15}H_{22}O$.

($R'' = H$; $R = R' = CH_3$).



Réactifs - Phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 : 25 g
Aluminohydrure de lithium : 3 g
Ether anhydre : 150 ml

On recueille à la distillation 22 g d'une huile incolore : Eb_{16} = 154-159° ; Rdt = 87 %.

Huile incolore ; Eb_{16} = 154-159° ; n_D^{25} = 1,5160 ; d_4^{25} = 0,946 ; R.M. Calc. 69,20 ; Obs. 69,69.

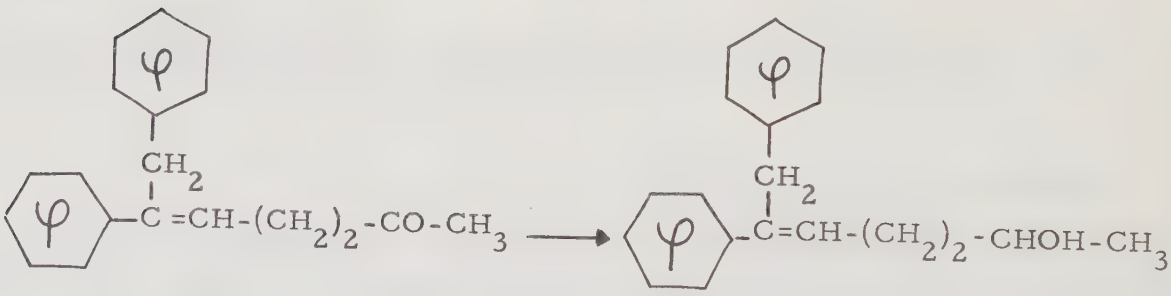
Analyse $C_{15}H_{22}O$: Calc. % : C 82,51 H 10,16
Tr. : 82,31 9,99.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 93° (alcool).

Analyse $C_{22}H_{26}O_6N_2$: Calc. % : N 6,79 ; Tr. % : 6,90.

Diphényl-6,7 heptène-5 ol-2 $C_{19}H_{22}O$

($R = R'' = H$; $R' = C_6H_5$).



Réactifs - Diphényl-6,7 heptène-5 one-2 : 25 g
Aluminohydrure de lithium : 3 g
Ether anhydre : 150 ml

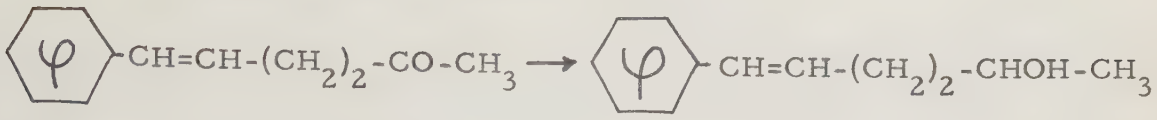
On recueille à la distillation 21,5 g d'une huile incolore : $Eb_{0,9}$ = 167-170° ; Rdt = 86 %.

Huile incolore ; $Eb_{0,9}$ = 167-170° ; n_D^{25} = 1,5731 ; d_4^{25} = 1,033 ; R.M. Calc. 84,16 ; Obs. 84,98.

Analyse $C_{19}H_{22}O$: Calc. % : C 85,67 H 8,33
Tr. : 85,83 8,49.

Dinitro-3,5 benzoate - Se forme normalement mais en donnant une huile impossible à recristalliser.

Phényl-6 hexène-5 ol-2 $C_{12}H_{16}O$



Réactifs - Phényl-6 hexène-5 one-2 : 20 g
Aluminohydrure de lithium : 2,5 g
Ether anhydre : 150 ml

On recueille à la distillation 17 g d'une huile incolore : Eb_{15} = 151-152° Rdt = 85 %.

Huile incolore ; Eb_{15} = 151-152° ; n_D^{25} = 1,5482 ; d_4^{25} = 0,988 ; R.M. Calc. 55,25 ; Obs. 56,67.

Analyse $C_{12}H_{16}O$: Calc. % : C 81,77 H 9,15
Tr. : 81,63 9,27.

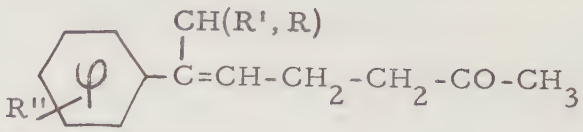
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 86° (alcool).

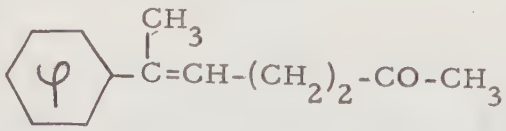
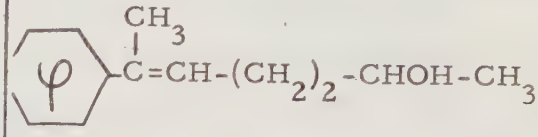
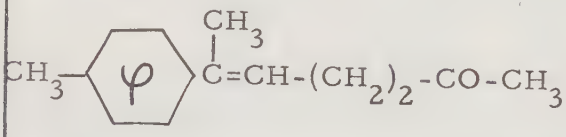
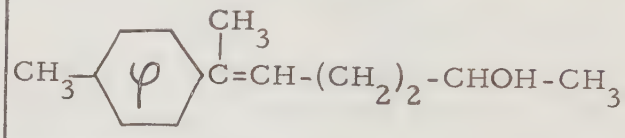
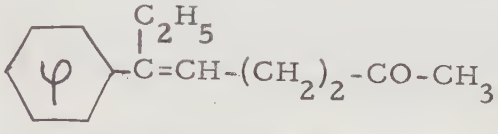
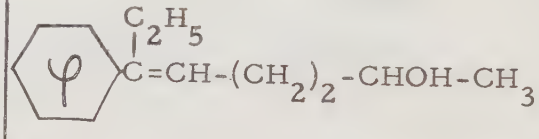
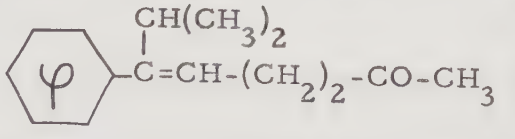
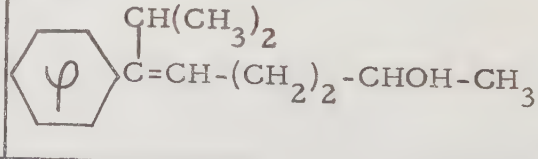
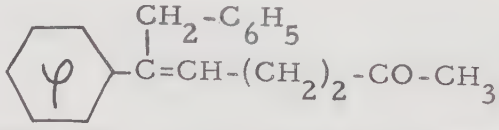
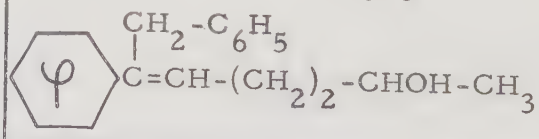
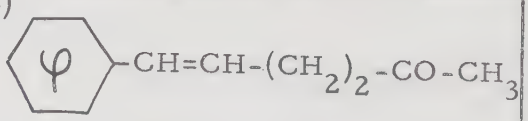
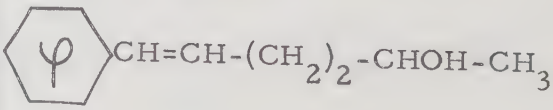
Analyse $C_{19}H_{18}O_6N_2$: Calc. % : N 7,56 ; Tr. % : 7,66.

Cet alcool a été mentionné (82), mais n'a pas été décrit.

TABLEAU V.

REDUCTION SELECTIVE DE CETONES DE FORMULE GENERALE :



Cétones éthyléniques	Alcools secondaires éthyléniques	Rdt
1) R = R' = R'' = H 	1) R = R' = R'' = H 	89
2) R = R' = H ; R'' = CH_3 	2) R = R' = H ; R'' = CH_3 	90
3) R = R'' = H ; R' = CH_3 	3) R = R'' = H ; R' = CH_3 	89 %
4) R'' = H ; R = R' = CH_3 	4) R'' = H ; R = R' = CH_3 	87 %
5) R = R'' = H ; R' = C_6H_5 	5) R = R'' = H ; R' = C_6H_5 	86 %
6) 		85 %

CHAPITRE V.

ISOMERISATION D'ALCOOLS SECONDAIRES γ-ETHYLENIQUES δ-SUBSTITUES EN CETONES SATUREES.

Nous considérerons dans ce chapitre quatre parties :

I - Constatation d'une isomérisation sur les alcools γ-éthyléniques δ-substitués en série aromatique.

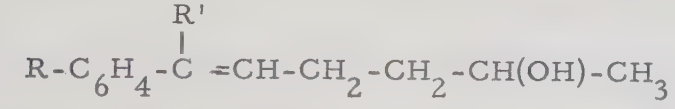
II - Applications en série aliphatique.

III - Hypothèses concernant le mécanisme réactionnel.

IV - Conclusions.

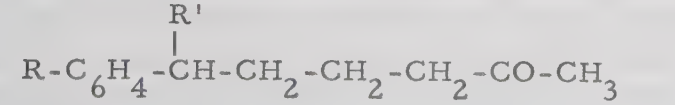
I - ISOMERISATION DES ALCOOLS γ-ETHYLENIQUES δ-SUBSTITUES EN SERIE AROMATIQUE.

En soumettant les alcools de formule générale :



$$R\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{R'}{\underset{|}{C}}=CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$$

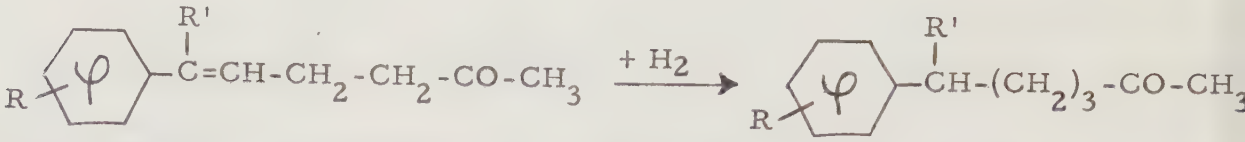
à l'action déshydratante de l'acide polyphosphorique, il n'y a pas cyclisation, mais, d'une façon inattendue, isomérisation en cétones saturées :



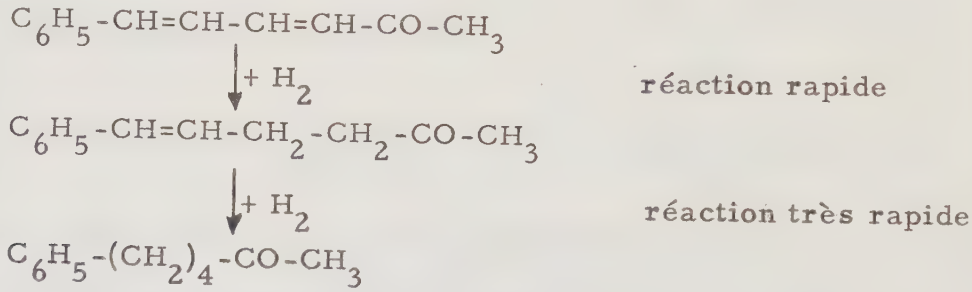
$$R\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

A - Structure du produit de la réaction

Elle a été prouvée en hydrogénant catalytiquement la double liaison de la cétone éthylénique de façon à préparer la cétone saturée. On sait, en effe que l'hydrogène se fixe beaucoup plus vite sur la double liaison que sur le carbonyle.

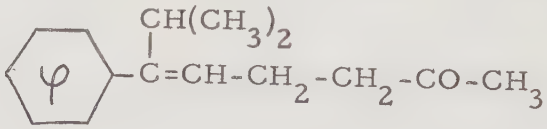


Du reste, CORNUBERT et EGGERT (87) qui ont hydrogéné le cinnam idèneacétone en passant par l'intermédiaire de la cinnamylacétone ont obtenu sans difficulté la phényl-6 hexanone-2 en arrêtant l'expérience quand la quantit théorique d'hydrogène 2 H_2 est absorbée :



L'identité des deux cétones (isomérisation et réduction) a été prouvée par l'identité des points de fusion de leurs semicarbazones ainsi que par celle de leurs spectres infra-rouge.

Dans le cas de la phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 :



l'hydrogénation partielle n'a toutefois pas été selective, ce qui a rendu plus déli cate la preuve de structure.

B - Partie expérimentale

1) Mode opératoire

Dans un ballon à 1 col et 2 tubulures de 250 ml, équipé d'une agitation centrale et d'un réfrigérant ascendant, muni d'un tube desséchant à chlorure de calcium, on place 2-3 ml d'acide phosphorique pur à 85 % et la moitié en poids d'anhydride phosphorique,par gramme d'alcool mis en réaction. On chauffe les réactifs en présence pendant 1 h 30 au bain-marie bouillant. On ajoute ensuite l'alcool éthylénique ; une coloration rouge apparaît instantanément et vire ra-

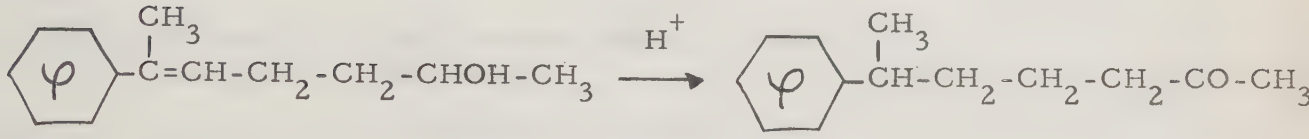
pidement au brun-foncé. On poursuit le chauffage pendant 1 h 30 environ.

Après refroidissement, on hydrolyse sur de la glace, et on neutralise la majeure partie de l'acidité par le carbonate de sodium avant d'extraire à l'éther.

Les extraits éthérés sont lavés à l'eau puis par une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation du solvant, on distille la cétone obtenue sous pression réduite.

2) Résultats expérimentaux

Phényl-6 heptanone-2 (R = H ; R' = CH_3).



Réactifs - Phényl-6 heptène-5 ol-2 : 40 g
Acide phosphorique 85 % : 120 ml
Anhydride phosphorique : 100 g

On recueille à la distillation 28 g d'une huile incolore : $Eb_{1,5}$ = 113-114° Rdt = 70 %.

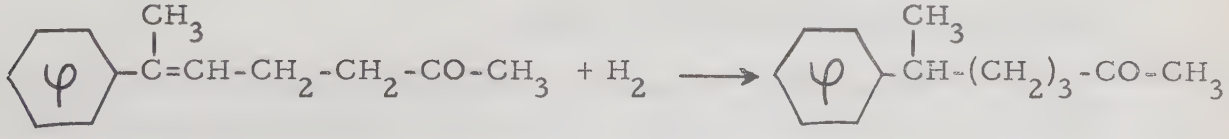
Huile incolore, $Eb_{1,5}$ = 113-114° ; n_D^{25} = 1,5012 ; d_4^{25} = 0,951 ; R.M. Calc. 58,64 ; Obs. 58,96.

Analyse $C_{13}H_{18}O$: Calc. % : C 82,06 H 9,54
Tr. : 82,04 9,40.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 84° (alcool).

Structure du produit d'isomérisation

1) Nous avons préparé la phényl-6 heptanone-2 en hydrogénant la double liaison de la phényl-6 heptène-5 one-2 en présence de nickel Raney :



Réactifs - Phényl-6 heptène-5 one-2 : 19 g
Nickel Raney : 2 g
Alcool : 100 ml

Volume théorique d'hydrogène à absorber pour la saturation de la liaison éthylénique : 2,2 l ; Volume absorbé : 2,2 l en 1/2 heure.

On recueille à la distillation 18 g d'une huile incolore : Eb_{12} = 141° ; Rdt = 94 %.

Les constantes sont en accord avec celles du produit précédent.

Phényl-6 heptanone-2 $C_{13}H_{18}O$

Huile incolore, n_D^{25} = 1,4995 ; d_4^{25} = 0,9494 ; R.M. Calc. 58,64 ; Obs. 58,89.

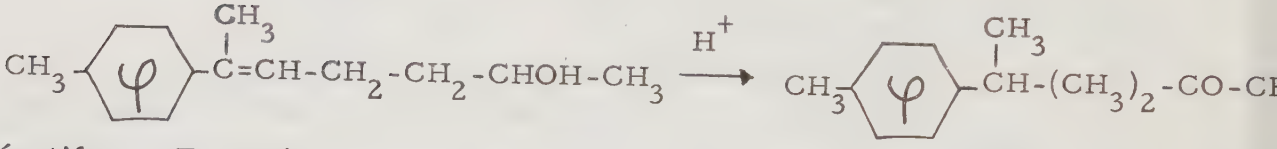
Analyse $C_{13}H_{18}O$: Calc. % : C 82,06 H 9,54
Tr. : 82,12 9,53.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 84° (alcool) ; F (mélangé) = 84°.

Analyse $C_{14}H_{21}N_3O$: Calc. % : N 16,99 ; Tr. % : 17,01.

2) Le spectre des deux cétones (Cf. p. 80) est absolument superposab

p-Tolyl-6 heptanone-2 (R = R' = CH_3). $C_{14}H_{20}O$



Réactifs - p-Tolyl-6 heptène-5 ol-2 : 13 g
Acide phosphorique : 40 ml
Anhydride phosphorique : 34 g

On recueille à la distillation 8 g d'une huile incolore : $Eb_{0,5}$ = 118-11 Rdt = 62 %.

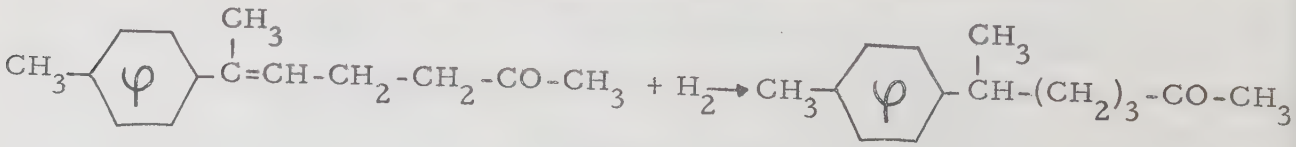
Huile incolore, $Eb_{0,5}$ = 118-119° ; n_D^{25} = 1,504 ; d_4^{25} = 0,945 ; R.M. Calc. 63,54 ; Obs. 64,02.

Analyse $C_{14}H_{20}O$: Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. : 82,48 9,68.

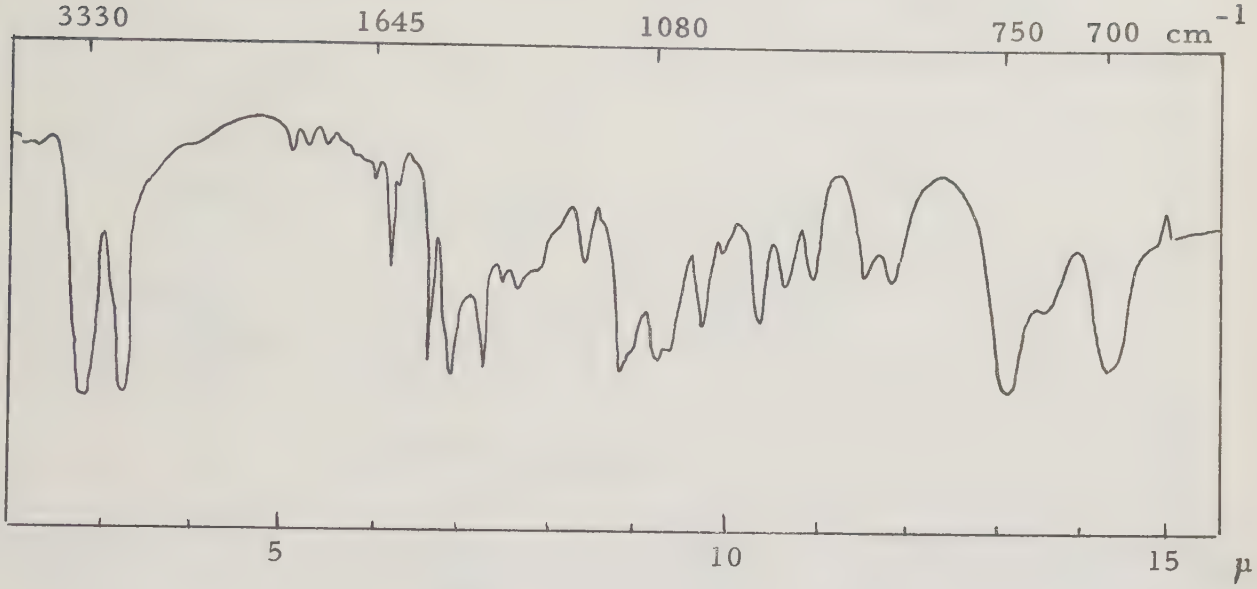
Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 134° (alcool).

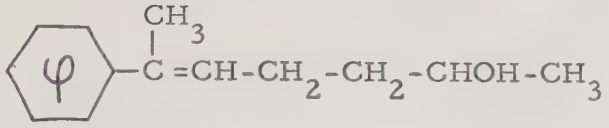
Structure du produit d'isomérisation

Nous avons préparé la p-tolyl-6 heptanone-2 en hydrogénant la double liaison de la p-tolyl-6 heptène-5 one-2 en présence de nickel Raney :



SPECTRE DU PHENYL-6 HEPTENE-5 OL-2 .





On reconnaît les bandes caractéristiques suivantes :

Monosubstitution sur un noyau benzénique : 700 cm^{-1} + 750 cm^{-1}

Fonction alcool : 3330 cm^{-1} (3 microns).

Fonction alcool secondaire : 1080 cm^{-1}.

Double liaison $R_1R_2C=CHR_3$ conjuguée avec le noyau : 1645 cm^{-1}.

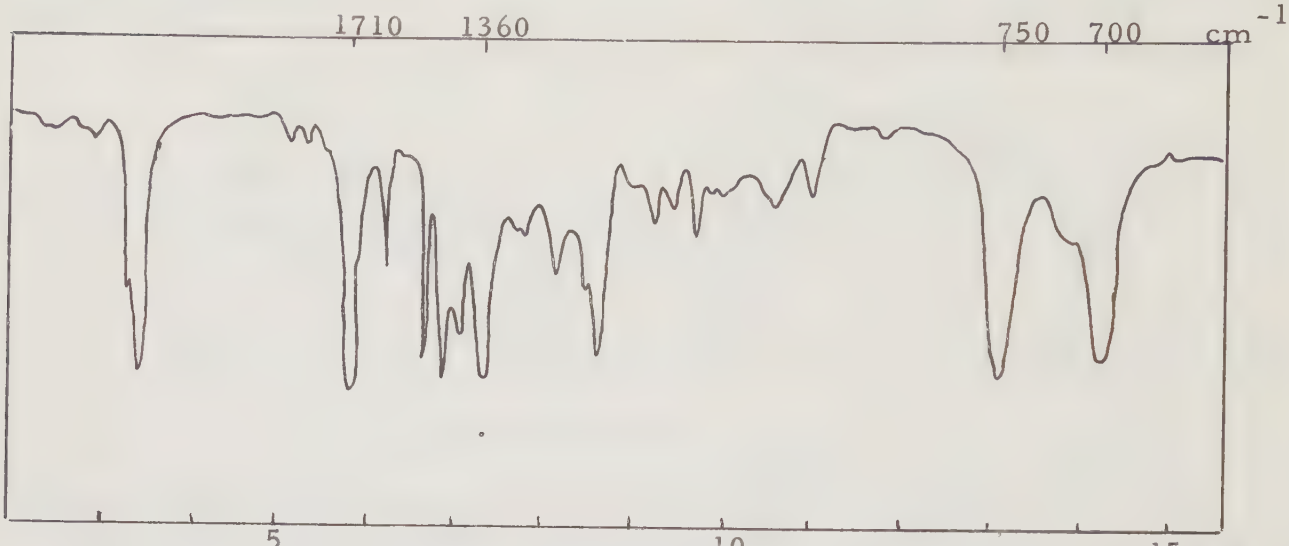
SPECTRE DE LA PHENYL-6 HEPTANONE-2

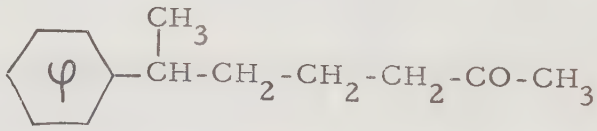
(obtenue par isomérisation).

Monosubstitution sur le noyau benzénique : 700 cm^{-1} + 750 cm^{-1}

Fonction cétone : 1710 cm^{-1}

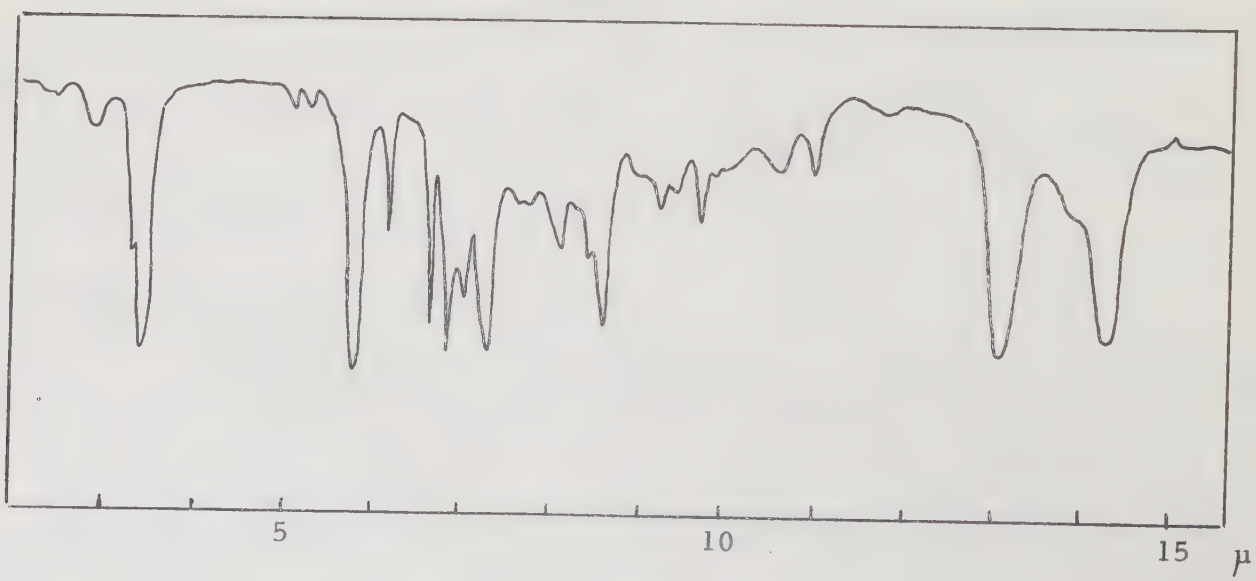
Méthylcétone : 1360 cm^{-1}.





SPECTRE DE LA PHENYL-6 HEPTANONE-2

(obtenue par réduction).



Réactifs - p-Tolyl-6 heptène-5 one-2 : 20 g
Nickel Raney : 2,5 g
Alcool : 100 ml

Volume théorique d'hydrogène à absorber : 2,2 l
Volume absorbé : 2,1 en 1/2 heure.

On recueille à la distillation 18,5 g d'une huile incolore : Eb_5 = 137-38° Rdt = 93 %.

Les constantes sont en accord avec celles du produit précédent.

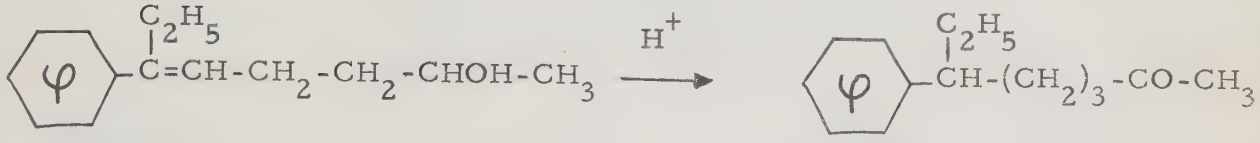
Huile incolore ; Eb_5 = 137-138° ; n_D^{25} = 1,5027 ; d_4^{25} = 0,944 ; R.M. Calc. 63,54 ; Obs. 63,94.

Analyse $C_{14}H_{20}O$: Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. : 82,31 9,83

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 135° (alcool) ; F (mélangé) : 134°.

Analyse $C_{15}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 16,08 ; Tr. % : 16,08.

Phényl-6 octanone-2 $C_{14}H_{20}O$ (R = H ; R' = C_2H_5).



Réactifs - Phényl-6 octène-5 ol-2 : 18 g
Acide phosphorique : 54 ml
Anhydride phosphorique : 46 g

On recueille à la distillation 10 g d'une huile incolore : Eb_{16} = 150° ; Rdt = 56 %.

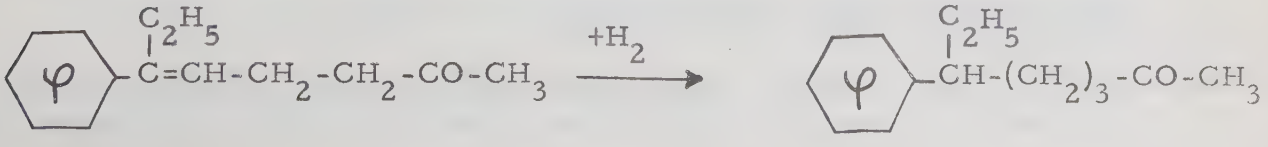
Huile incolore, Eb_{16} = 150° ; n_D^{25} = 1,499 ; d_4^{25} = 0,942 ; R.M. Calc. 63,54 ; Obs. 63,69.

Analyse $C_{14}H_{20}O$: Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. : 82,12 9,72.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 89° (alcool).

Structure du produit d'isomérisation

Nous avons préparé la phényl-6 octanone-2 en hydrogénant la double liaison de la phényl-6 octène-5 one-2 en présence de nickel Raney :



Réactifs - Phényl-6 octène-5 one-2 : 20 g
Nickel Raney : 2,5 g
Alcool : 100 ml

Volume théorique d'hydrogène à absorb er : 2,2 l.
Volume absorbé : 2,2 l en 1/2 heure.

On recueille à la distillation 18 g d'une huile incolore ; $Eb_{0,4}$ = 113-1
Rdt = 90 %.

Les constantes sont en accord avec celles du produit précédent.

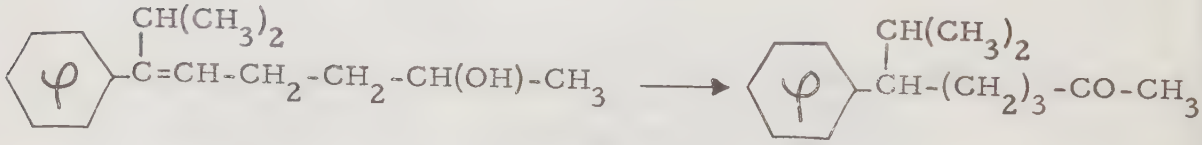
Huile incolore, $Eb_{0,4}$ = 113-114° ; n_D^{25} = 1,4979 ; d_4^{25} = 0,942 ; R.M. Calc. 63,54 ; Obs. 63,56.

Analyse $C_{14}H_{20}O$: Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. : 82,30 9,71.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 89° (alcool) ; F (mélangé) = 89°.

Analyse $C_{15}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 16,08 ; Tr. % : 16,20.

Phényl-6 méthyl-7 octanone-2 $C_{15}H_{22}O$
(R = H ; R' = $CH(CH_3)_2$).



Réactifs - Phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2 : 16 g
Acide phosphorique : 20 ml
Anhydride phosphorique : 17 g

On recueille à la distillation 13 g d'une huile incolore : Eb_{14} = 151-153
Rdt = 81 %.

Huile incolore, Eb_{14} = 151-53° ; n_D^{25} = 1,4990 ; d_4^{25} = 0,941 ; R.M. Calc. 68,83 ; Obs. 68,02.

Analyse $C_{15}H_{22}O$: Calc. % : C 82,51 H 10,16
Tr. : 82,66 10,13.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 118° (alcool).

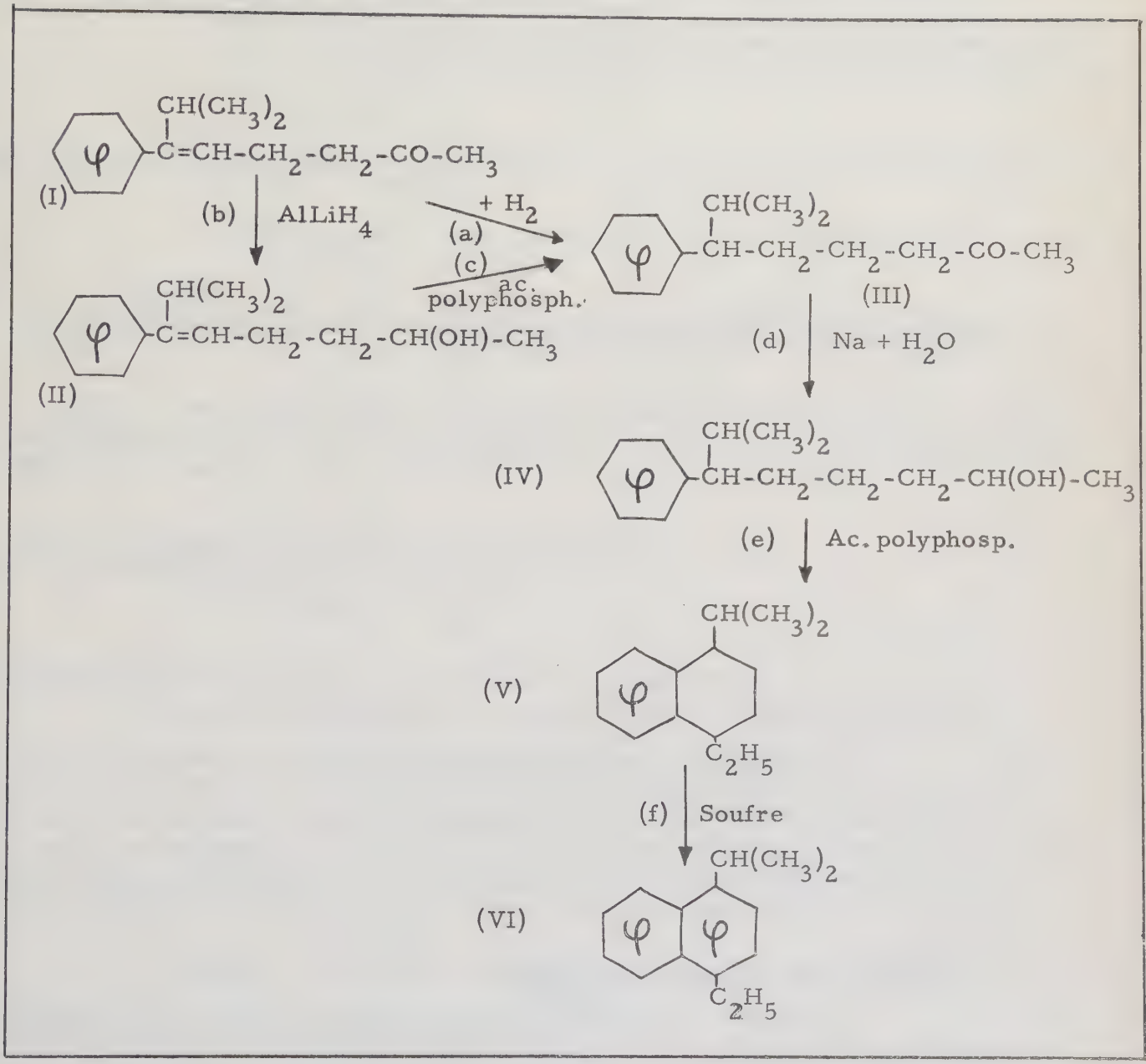
Analyse $C_{16}H_{25}N_3O$: Calc. % : N 15,26 ; Tr. % : 15,16.

Structure du produit d'isomérisation (Cf. Tableau VI , p. 83).

I - Nous avions pensé opérer comme précédemment et prouver directement la structure en préparant la phényl-6 méthyl-7 octanone-2 à partir

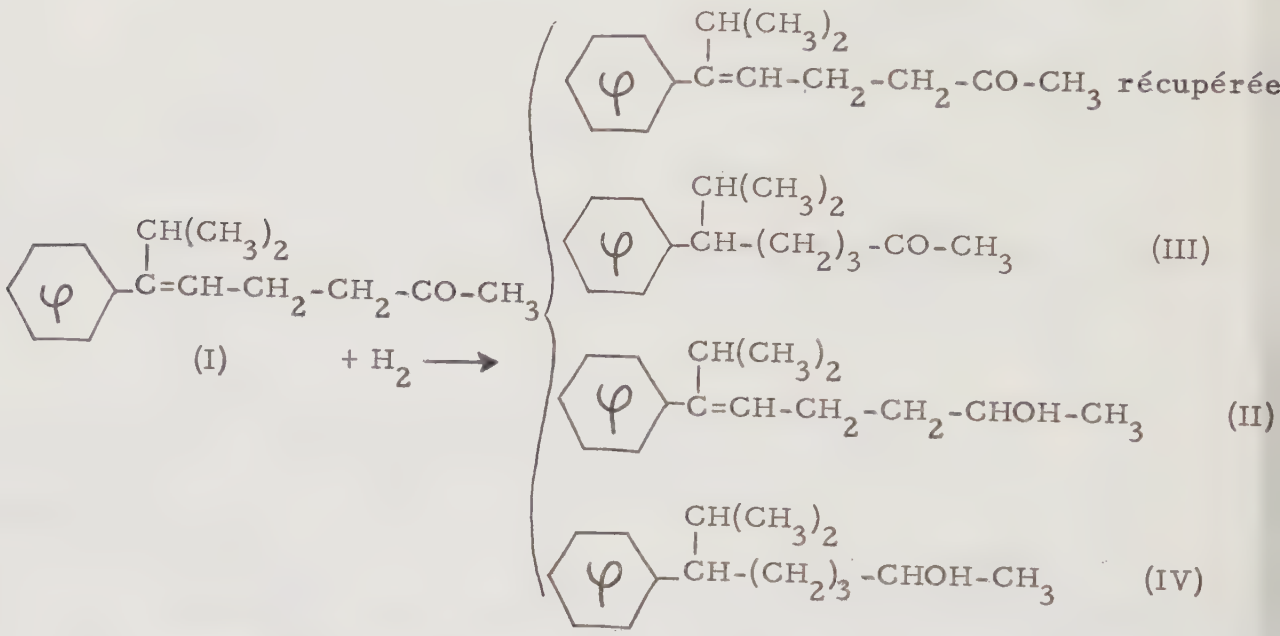
TABLEAU VI

Structure du produit obtenu par isomérisation du Phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2.



de la phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2. Nous avons vu que ceci était rendu pos sible jusqu'alors par la rapidité (1/2 heure d'absorption) avec laquelle la liaiso éthylénique se saturait ce qui nous permettait d'isoler la cétone saturée.

Or, nous avons constaté ici que la réduction de la cétone éthylénique était beaucoup plus longue (3 heures pour réduire 20 g soit pour absorber les 2 litres d'hydrogène correspondant à l'absorption d'une molécule d'hydrogène). Dans ces conditions, l'hydrogénation envisagée n'a pas été sélective ; les produi suivants doivent se former tous simultanément :



Ceci est corroboré par le fait que la semicarbazone effectuée sur le mélange précédent ne présente pas un point de fusion constant.

Afin d'obtenir un dérivé cristallisé analytiquement pur, nous avons utilisé la propriété (mise en évidence au chapitre VI, p. 109) que possèdent les alcools saturés tels que (IV) de se cyclodéshydrater en tétralines. De cette façon après déshydrogénation sur soufre en naphtalène correspondant, dans le cas mêm où l'hydrocarbure obtenu serait partiellement souillé d'impuretés, son picrate, après recristallisation , serait pur.

1) Réduction par le sodium et l'eau (d)

Le détail de la manipulation sera donné chapitre VI. Obtention principalement d'alcool saturé (IV) avec à côté un peu d'alcool éthylénique (II).

2) Traitement par l'acide polyphosphorique (e)

Le détail de la manipulation sera donné chapitre VI. Obtention de l'isopropyl-1 éthyl-4 tétraline (V) tandis que l'impureté (II) se transforme à nouveau en cétone saturée (III).

3) Déshydrogénation sur soufre (f)

Obtention de l'isopropyl-1 éthyl-4 naphtalène (VI) souillé de cétone saturée (III).

a) Le spectre infra-rouge nous fournit effectivement les bandes caractéristiques de la cétone saturée à savoir :
Fonction cétone : 1720 cm^{-1}
Monosubstitution sur un noyau aromatique : 760 cm^{-1} + 702 cm^{-1}
ainsi que la bande caractéristique de la substitution en para sur un noyau naphtalénique : 838 cm^{-1}.

b) Le picrate s'est effectué normalement avec un rendement de 50 %.
F = 92°. (alcool).

Analyse $C_{21}H_{21}O_7N_3$: Calc. % : N 9,83 ; Tr. % : 9,94.

Détermination de la masse moléculaire par spectrographie ultra-violette
(Cf. page 86).

Nous avons utilisé la méthode décrite par CUNNINGHAM, DAWSON et SPRING (88) qui, en vue de déterminer la masse moléculaire d'un picrate, étudient l'absorption de la lumière dans la région 3500-4000 Å .

Etude de la solution alcoolique d'acide picrique

C = 0,015282 g/l

$$\log \left(\frac{I_o}{I} \right)_{380\ m\mu} = 0,91$$

D'où par application de la loi de Lambert-Beer :

$$\log \frac{I_o}{I} = a.c.l. \quad \text{avec } l = 1 \text{ cm}$$

le coefficient d'extinction spécifique :

$$a_{380\ m\mu} = \frac{\log \frac{I_o}{I}}{C} = \frac{0,91}{0,015282} = 59,48$$

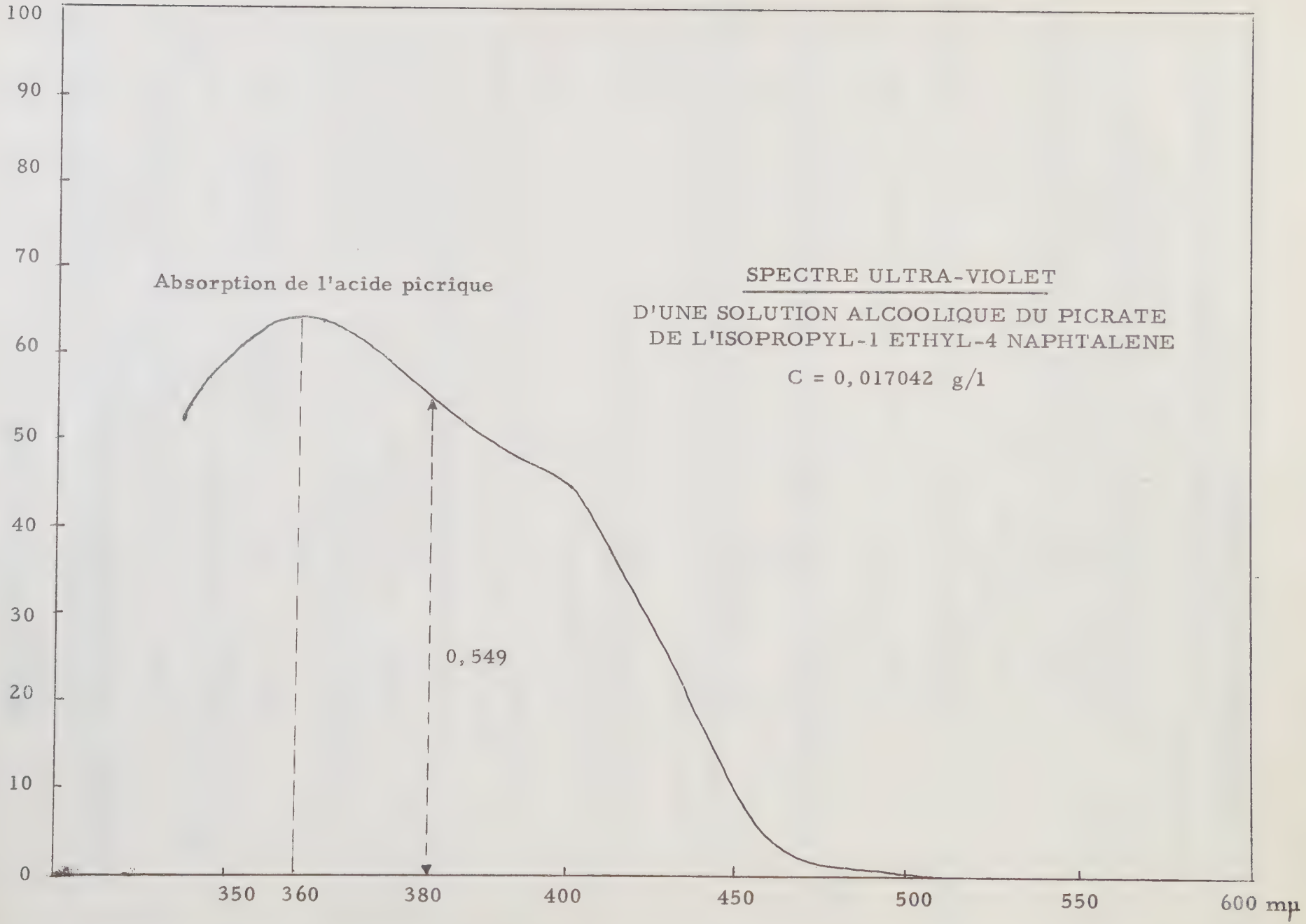
que l'on ramène à la masse moléculaire :

$$\varepsilon_{380\ m\mu} = 59,48.229,11 = 13.627$$

Etude de la solution alcoolique du picrate

C = 0,017042 g/l

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right)_{380\ m\mu} = 0,549$$


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Absorption de l'acide picrique
SPECTRE ULTRA-VIOLET
D'UNE SOLUTION ALCOOLIQUE DU PICRATE
DE L'ISOPROPYL-1 ETHYL-4 NAPHTALENE
C = 0,017042 g/l
0,549
350
360
380
400
450
500
550
600 mμ

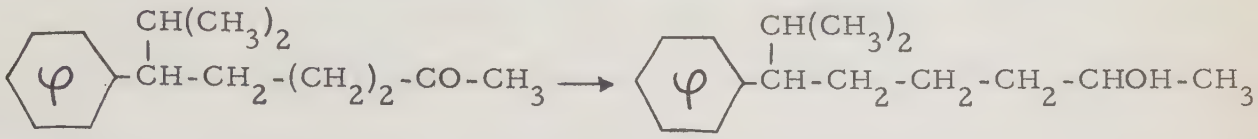
D'où la masse moléculaire trouvée :

$$M = 13,627 \cdot \frac{C}{\log \frac{I_o}{I}} = \frac{13,627 \cdot 0,017042}{0,549} = 423 \text{ g}$$

Masse moléculaire théorique : $C_{21}H_{21}O_7N_3$ M = 427

II- A partir de la phényl-6 méthyl-7 octanone-2 obtenue par isomérisation, nous avons effectué de même successivement les opérations suivantes

1) Réduction par le sodium et l'eau :



Réactifs - Phényl-6 méthyl-7 octanone-2 : 58 g
Utilisation de 3 ballons de 500 ml
contenant chacun :
Ether : 125 ml
Solution saturée de bicarbonate : 250 ml
Sodium : 12 g
et environ le 1/3 de la cétone à réduire.

Le mode opératoire sera donné chapitre VI.

On recueille à la distillation 51 g d'une huile incolore : $Eb_{0,6} = 110\text{-}14°$ Rdt = 88 %.

Phényl-6 méthyl-7 octanol-2 $C_{15}H_{24}O$.

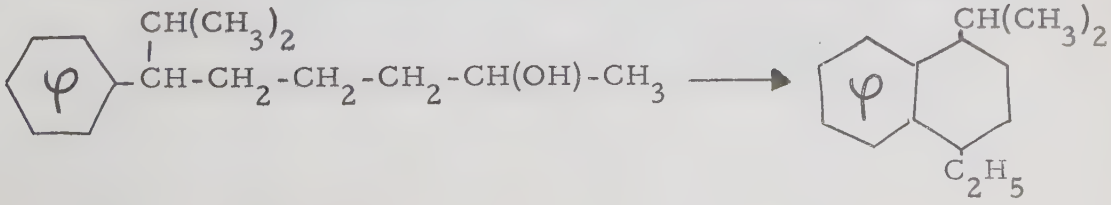
Huile incolore, $Eb_{0,6} = 112\text{-}114°$; $n_D^{25} = 1,5020$; $d_4^{25} = 0,945$; R. M. Calc. 69,84 ; Obs. 68,84.

Analyse $C_{15}H_{24}O$: Calc. % : C 81,76 H 10,98
Tr. : 81,95 10,90.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 75° (alcool).

Analyse $C_{22}H_{26}O_6N_2$: Calc. % : N 6,76 ; Tr. % : 6,66.

2) Cyclodéshydratation du phényl-6 méthyl-7 octanol-2



Réactifs - Phényl-6 méthyl-7 octanol-2 : 40 g
Acide phosphorique pur : 120 ml
Anhydride phosphorique : 102 g

Le mode opératoire sera donné au Chapitre VI .

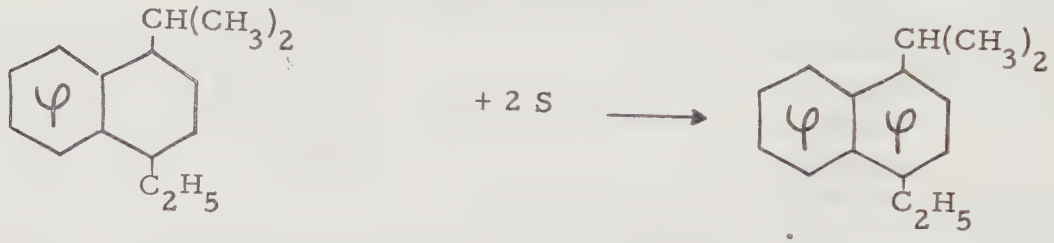
On recueille à la distillation 30,5 g d'une huile incolore : $Eb_{1,5}$ = 10
109° ; Rdt = 83 %.

Isopropyl-1 éthyl-4 tétraline $C_{15}H_{22}$.

Huile incolore, $Eb_{1,5}$ = 107-108° ; n_D^{25} = 1,5168 ; d_4^{25} = 0,921 ;
R.M. Calc. 65,67 ;Obs. 66,43.

Analyse $C_{15}H_{22}$: Calc. % : C 89,04 H 10,96
Tr. : 89,04 10,88.

3 - Déshydrogénation sur soufre de l'isopropyl-1 éthyl-4 tétraline.



Réactifs - Isopropyl-1 éthyl-4 tétraline : 23,5 g
Soufre : 7,5 g

On chauffe pendant 2 h 30 entre 220-230°.

On distille grossièrement 20 g d'une huile jaune : Eb_1 = 121-137° ;
Rdt en produit brut = 85 % .

Après purification, on recueille 15 g d'une huile incolore : $Eb_{0,5}$ = 97
109° ; Rdt = 65 %.

L'analyse de ce produit n'a pas été satisfaisante :

$C_{15}H_{18}$: Calc. % : C 90,85 H 9,15
Tr. : 89,80 9,85.

Elle est intermédiaire entre le produit de départ et le produit déshydrogéné.

Cependant, après avoir tenté sur 5 g de produit précédent, une oxydation par le bichromate de potassium, suivant la méthode de REITSEMA (89), le produit aromatique a été récupéré non oxydé : n_D^{25} = 1,5525.

Analyse $C_{15}H_{18}$: Calc. % : C 90,85 H 9,15
Tr. : 90,57 9,70.

a) Le spectre Infra-rouge nous fournit de façon très prononcée la bande caractéristique de la substitution en para sur un noyau naphtalénique à 838 cm^{-1} tandis que l'on constate encore la présence mais sous forme de traces, d'impureté cétonique.

b) Le picrate a été préparé avec un rendement de 64 %.
F = 92° (alcool). F (mélangé) = 92°.

Analyse $C_{21}H_{21}O_7N_3$: Calc. % : N 9,83 ; Tr. % : 9,81.

Détermination de la masse moléculaire par spectrographie ultra-violette

(Cf page 85)

Nous avons employé une solution alcoolique de picrate de concentration :

$c = 0,01662$ g/l

$$\log \left(\frac{I_o}{I} \right)_{380\ m\mu} = 0,526$$

D'où : $M = 13.627 \cdot \frac{c}{\log \frac{I_o}{I}} = \frac{13.627 \cdot 0,01662}{0,526} = 430$ g

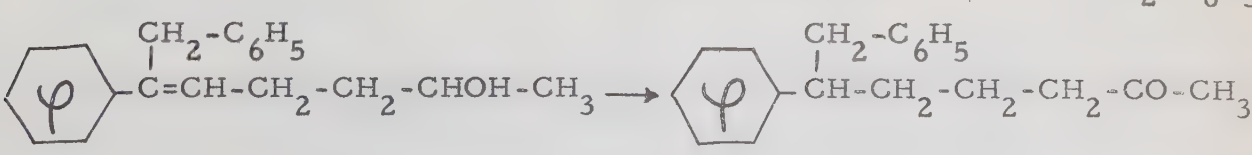
Masse moléculaire théorique : $C_{21}H_{21}O_7N_3$ M = 427 g

Conclusions

Par isomérisation du phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2, on obtient comm prévu la phényl-6 méthyl-7 octanone-2.

Remarquons qu'au moyen de cette réaction, nous obtenons la cétone saturée très pure, alors qu'au contraire l'hydrogénation partielle de la cétone éthylénique, par suite de l'encombrement stérique du radical isopropyle, n'est pas sélective et ne nous fournit qu'un mélange de produits.

Diphényl-6,7 heptanone-2 $C_{19}H_{22}O$. (R = H ; R' = CH_2-C_6H_5



Réactifs - Diphényl-6, 7 heptène-5 ol-2 : 15 g
Acide phosphorique : 45 ml
Anhydride phosphorique : 38 g

On obtient à la distillation 12 g d'une huile incolore : Eb_3 = 208-210° Rdt = 80 %.

Huile visqueuse en surfusion donnant des cristaux blancs au refroidissement, F = 37° (éther de pétrole).

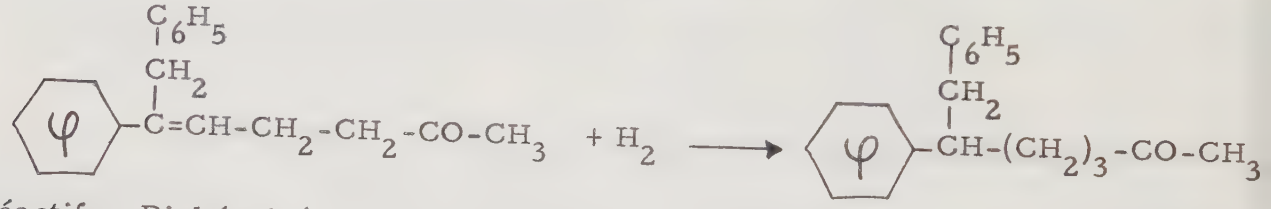
Analyse $C_{19}H_{22}O$: Calc. % : C 85,67 H 8,33
Tr. : 85,70 8,26.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 96° (alcool).

Analyse $C_{20}H_{25}N_3O$: Calc. % : N 12,99 ; Tr. % : 12,99.

Structure du produit d'isomérisation

Nous avons préparé la diphényl-6, 7 heptanone-2 par hydrogénation partielle sur nickel Raney de la diphényl-6, 7 heptène-5 one-2 :



Réactifs - Diphényl-6, 7 heptène-5 one-2 : 20 g
Nickel Raney : 2 g
Alcool : 100 ml

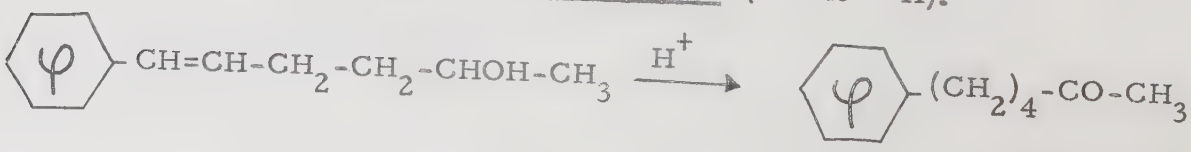
Volume théorique d'hydrogène à absorber : 1,7 litres
Volume absorbé : 1,7 litres en 1/2 heure.

On recueille à la distillation 17,5 g d'une huile visqueuse incolore : Eb_2 = 177-179° ; Rdt = 88 %.

Huile incolore en surfusion cristallisant par refroidissement ; F = 37° (éther de pétrole), F (mélangé) = 37° ; n_D^{25} = 1,5492 ; d_4^{25} = 1,017 ; R.M. Calc. 83,12 ; Obs. 83,35.

Analyse $C_{19}H_{22}O$: Calc. % : C 85,67 H 8,33
Tr. : 85,68 8,31.

Phényl-6 hexanone-2 (R = R' = H).



Réactifs - Phényl-6 hexène-5 ol-2 : 11 g
Acide phosphorique : 36 ml
Anhydride phosphorique : 30 g

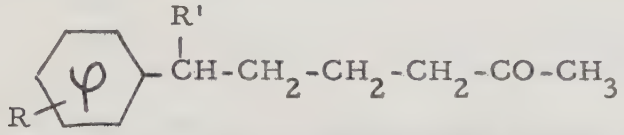
On recueille à la distillation 2,5 g d'une huile incolore : Eb_{13} = 133-135° ; Rdt = 23 % ; n_D^{20} = 1,5050.

JUTZ (90) indique pour ce produit : n_D^{18} = 1,5058.

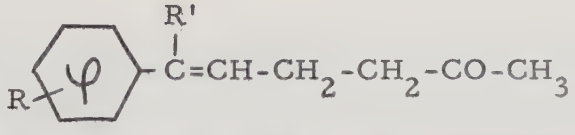
Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 142° (alcool). En accord avec la littérature (91) qui indique F = 142°.

REMARQUE -

Il ressort d'après ce qui précède que les cétones saturées :



demeurent inaltérées en milieu polyphosphorique à chaud, au contraire des cétones γ-éthyléniques :



qui subissent dans ces conditions une cyclodéshydratation.

Cela met donc en évidence le rôle de la liaison éthylénique et justifie le mécanisme que nous avons adopté pour la cyclodéshydratation.

II - APPLICATIONS EN SERIE ALIPHATIQUE.

Nous avons traité successivement :

1) Le méthyl-6 heptène-5 ol-2
2) L'hexène-5 ol-2.

1) Isomérisation du méthyl-6 heptène-5 ol-2 en méthyl-6 heptanone-2.

$$(CH_3)_2C{=}CH\text{-}(CH_2)_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Le méthyl-6 heptène-5 ol-2 (Spectre p. 93) a été préparé par réduction de la cétone correspondante par le sodium et l'eau. Rdt = 55 %.

Réactifs - Méthyl-6 heptène-5 ol-2 : 20 g
Acide phosphorique à 85 % : 60 ml
Anhydride phosphorique : 51 g

On obtient à la distillation 16 g d'une huile incolore, très odorante ; Eb_{747} = 155-157° ; Rdt = 80 % que l'on identifie comme étant de la méthyl-6 heptanone-2 :

n_D^{25} = 1,4120 ; d_4^{25} = 0,810 . Ces constantes sont en accord avec celles indiquées par WALLACH (83) : n_D^{19} = 1,4144 ; d_{15} = 0,8165.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. : 75,08 12,49.

Spectre - Page 93.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 155° (alcool). En accord avec WALLACH (84) qui indique : F = 155° ; Rdt après une recristallisation = 70 %.

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone - Cristaux orangé, F = 79° (alcool). Rdt après une recristallisation = 65 % ; ALLEN (85) indique : F = 77°.

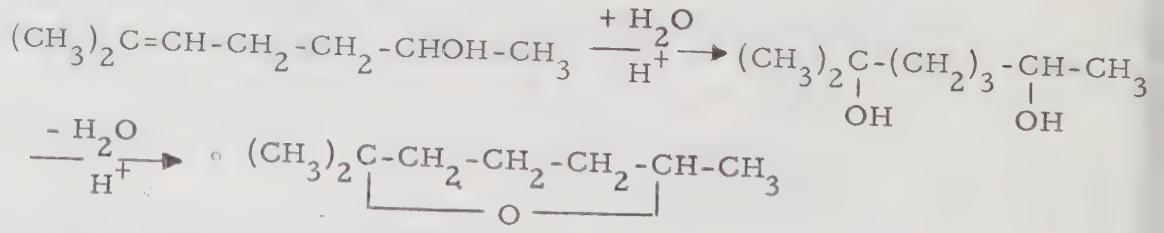
Chromatographie en phase vapeur - (Cf page 94).

Le chromatogramme obtenu a montré la présence d'un produit unique.

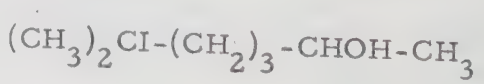
Conclusions

On sait depuis WALLACH (86) que les alcools γ-éthyléniques primaires secondaires et parfois tertiaires s'isomérisent en époxydes-1, 4 ou 1, 5 suivant leur structure quand on les traite par l'acide sulfurique dilué, la fermeture du cycle s'effectuant toujours sur le carbone le plus substitué.

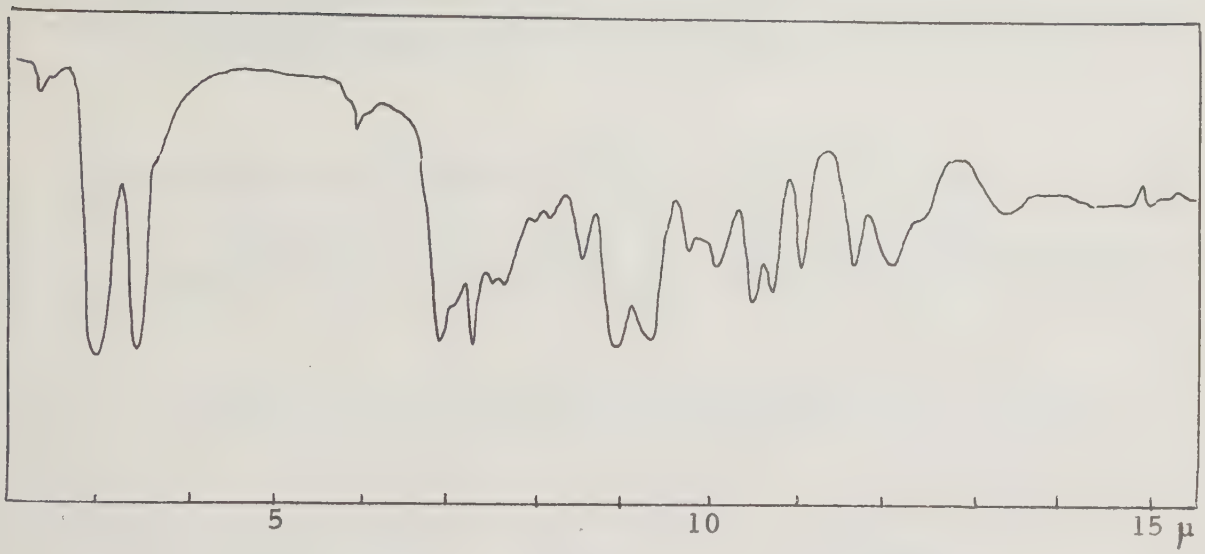
En partant du méthyl-6 heptène-5 ol-2 que nous avons étudié, RUPE et SCHLOCHOFF (92), après avoir réussi à isoler le glycol intermédiaire se formant au cours de la transformation, proposèrent un mécanisme supposant une hydratation préalable de la liaison éthylénique :

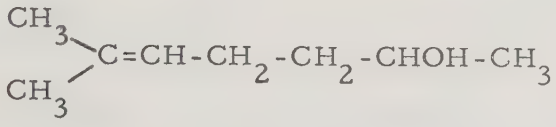


DOEUVRE (93) réalisa la même opération avec l'acide iodhydrique en isolant l'iodhydrine correspondante :



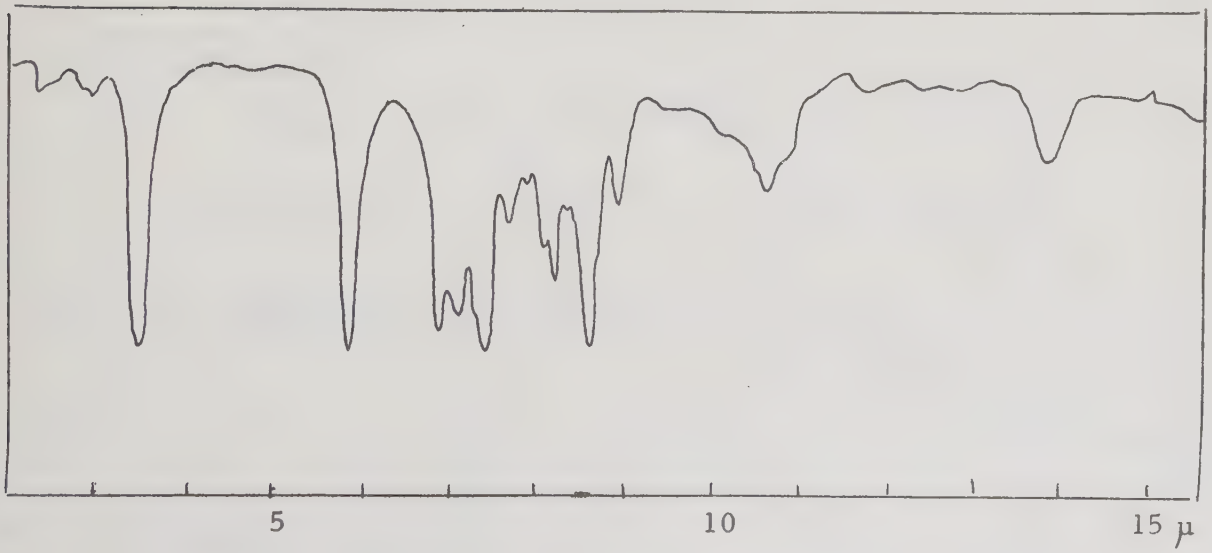
SPECTRE DU METHYL-6 HEPTENE-5 OL-2.

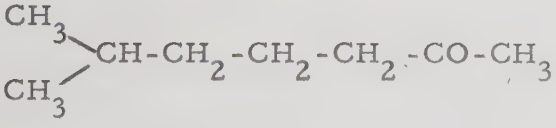




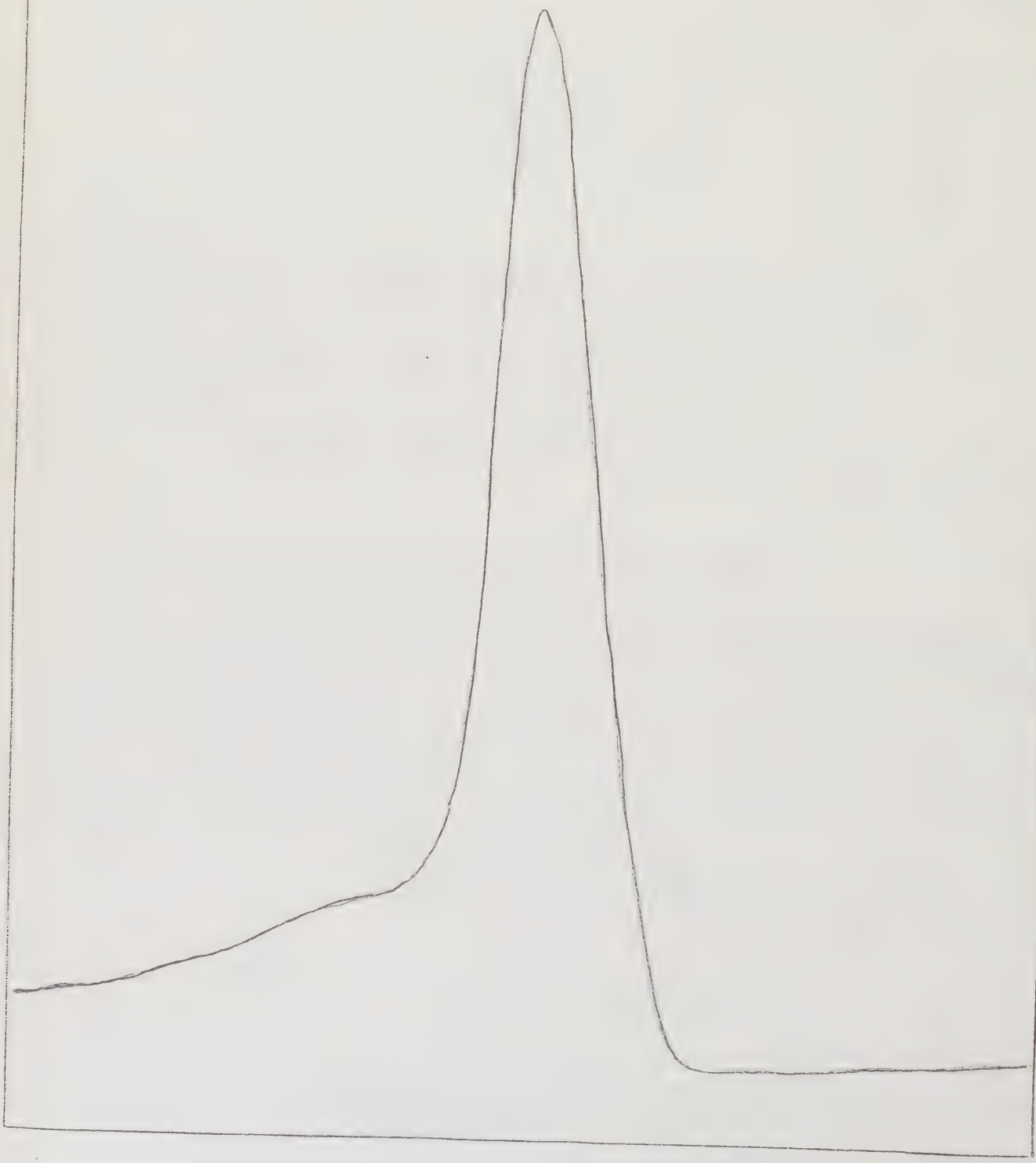
SPECTRE DE LA METHYL-6 HEPTANONE-2

(obtenue par isomérisation du méthyl-6 heptène-5 ol-2).





CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR DU PRODUIT D'ISOMERISATION DU METHYL-6 HEPTENE-5 OL-2 (Méthyl-6 heptanone-2).

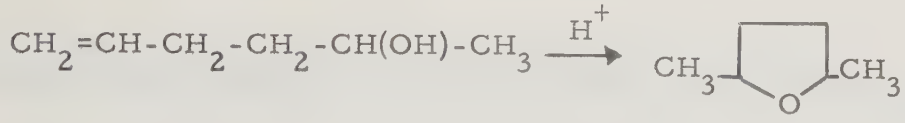


tandis que PIERRON (94) obtenait des résultats analogues avec l'acide chlorhydrique concentré et LAGIER (95) avec l'acide orthophosphorique à 60°Bé.

Il semble donc qu'il y ait là un phénomène nouveau jusqu'ici imprévisible. Nous formulerons plus loin quelques hypothèses à ce sujet.

2) Isomérisation de l'hexène-5 ol-2 en diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne.

Nous avons voulu vérifier que dans les conditions opératoires utilisées, des composés hétérocycliques étaient susceptibles de se former.



Réactifs - Hexène-5 ol-2 : 29 g
Acide phosphorique 85 % : 90 ml
Anhydride phosphorique : 75 g

Après traitement habituel, on recueille à la distillation 7 g d'une huile très mobile : Eb_{746} = 91-93° ; Rdt = 24 %. Il reste un résidu important.

Nous avons identifié le produit de la réaction comme étant du diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne. :

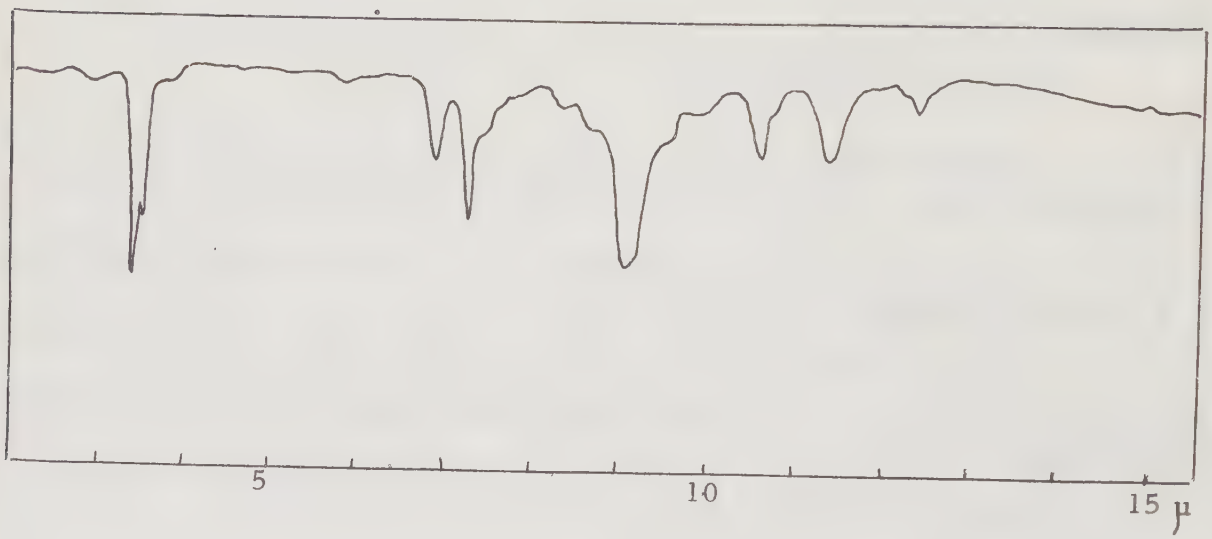
Eb_{746} = 91-93° ; n_D^{25} = 1,4042 ; d_4^{25} = 0,825. Ces constantes sont pleinement en accord avec celles indiquées par SCHOUIKINE, NIKIFOROFF et STOLIAROWA (96) :

Eb_{749} = 91-93° ; n_D^{20} = 1,4042 ; d_4^{20} = 0,8285.

Analyse $C_6H_{12}O$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 72,13 12,25.

Le spectre est donné page 96.

SPECTRE DU DIMETHYL-2, 5 TETRAHYDROFURANNE



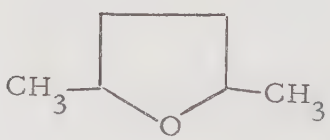
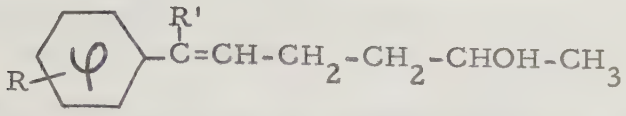
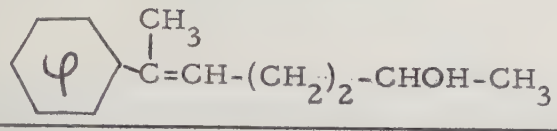
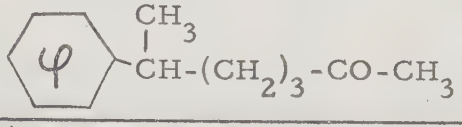
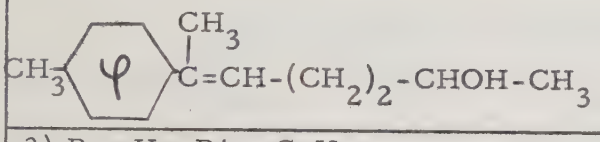
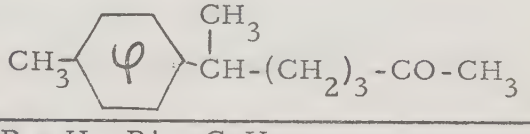
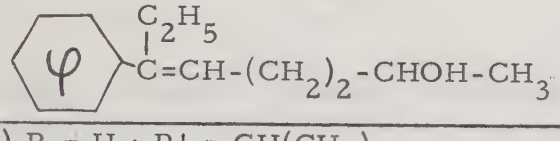
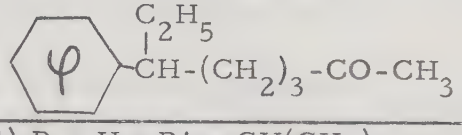
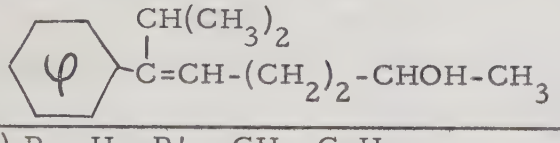
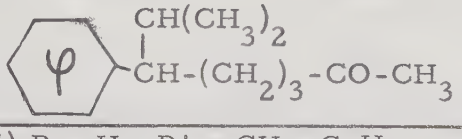
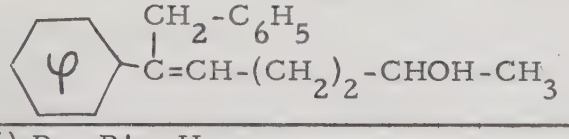
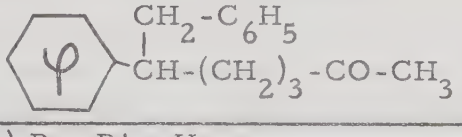
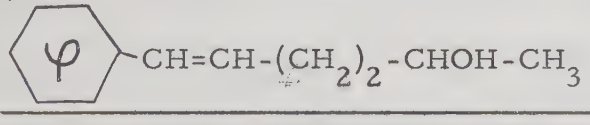
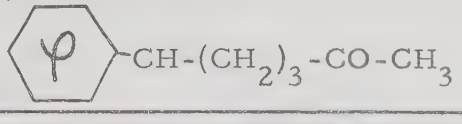
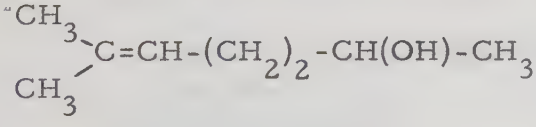
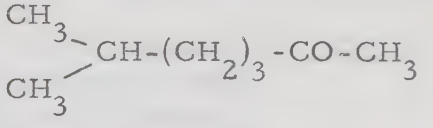


Tableau VII

ISOMERISATION D'ALCOOLS γ-ETHYLENIQUES EN CETONES SATUREES.



Alcools γ-éthyléniques	Cétones saturées	Rdt
1) R = H ; R' = CH_3 	1) R = H ; R' = CH_3 	70 %
2) R = R' = CH_3 	2) R = R' = CH_3 	62 %
3) R = H ; R' = C_2H_5 	3) R = H ; R' = C_2H_5 	56 %
4) R = H ; R' = $CH(CH_3)_2$ 	4) R = H ; R' = $CH(CH_3)_2$ 	81 %
5) R = H ; R' = $CH_2-C_6H_5$ 	5) R = H ; R' = $CH_2-C_6H_5$ 	80 %
6) R = R' = H 	6) R = R' = H 	23 %
7) 	7) 	80 %

III - MECANISME REACTIONNEL

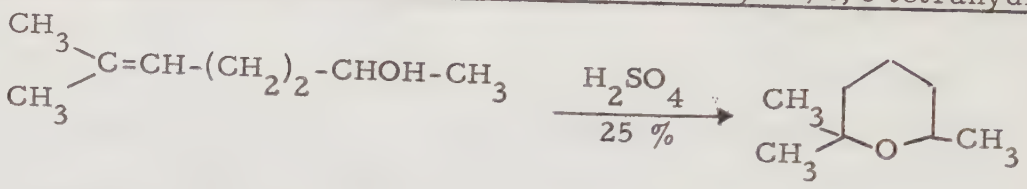
D'après les observations précédentes, nous avons pensé qu'il n'était pas exclu qu'un composé tétrahydropyrannique puisse se former intermédiairement, celui-ci,instable in situ, s'isomériserait en un composé cétonique.

En vue d'étayer cette hypothèse, nous avons effectué à partir du méthyl-6 heptène-5 ol-2 les deux opérations suivantes :

1) Isomérisation selon WALLACH (86) du méthyl-6 heptène-5 ol-2 en triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne par l'acide sulfurique à 25 %.

2) Traitement du triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne par l'acide polyphosphorique en utilisant les conditions opératoires analogues à celles employées pour nos alcools γ-éthyléniques.

1) Isomérisation du méthyl-6 heptène-5 ol-2 en triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne



Réactifs - Méthyl-6 heptène-5 ol-2 : 32 g
Acide sulfurique à 25 % : 100 ml

On chauffe les réactifs en présence pendant 5 heures au bain-marie bouillant. Après entraînement à la vapeur d'eau, extraction et séchage de la phase organique, on recueille 25 g d'une huile très mobile : $Eb_{749} = 120°$; Rdt = 78 %.

$n_D^{25} = 1,4220$; $d_4^{25} = 0,840$. Ces constantes sont en accord avec celles indiquées par WALLACH (86) et DOEUVRE (93).

Le spectre est donné page 100.

2) Action de l'acide polyphosphorique sur le triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne.

Réactifs - Triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne : 18 g
Acide phosphorique à 85 % : 54 ml
Anhydride phosphorique : 46 g

Les conditions opératoires sont celles données p. 76.

On recueille à la distillation 16 g d'une huile incolore, à odeur très agréable caractéristique : Eb = 160° ; Rdt = 90 %.

Les constantes trouvées : $n_D^{25} = 1,4120$; $d_4^{25} = 0,811$, sont parfaitement en accord avec celles mentionnées pour la méthyl-6 heptanone-2, obtenue par traitement direct du méthyl-6 heptène-5 ol-2 :

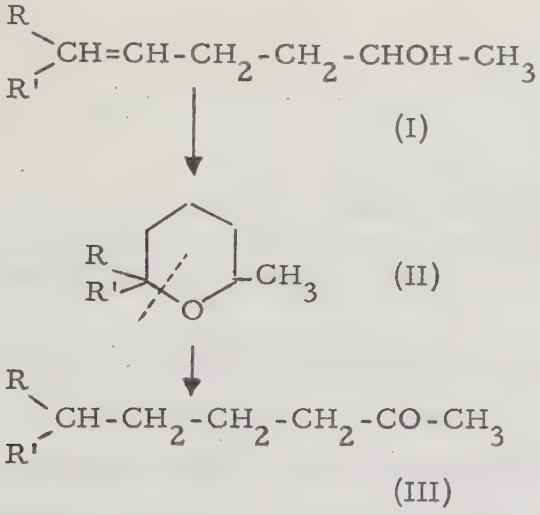
$n_D^{25} = 1,4120$; $d_4^{25} = 0,810$ (Cf. page 92)., ainsi que pour le point de fusion : F = 155° de la semicarbazone.

Le spectre infra-rouge (Cf. page 100) est identique à celui obtenu page 93.

Conclusions

1ère Hypothèse

Il semble donc possible à priori de supposer que l'isomérisation constatée sur les alcools secondaires γ-éthyléniques qui conduit, comme on l'a montré à des cétones saturées, s'effectue selon le schéma suivant :



R étant aliphatique et
R' aliphatique ou aromatique.

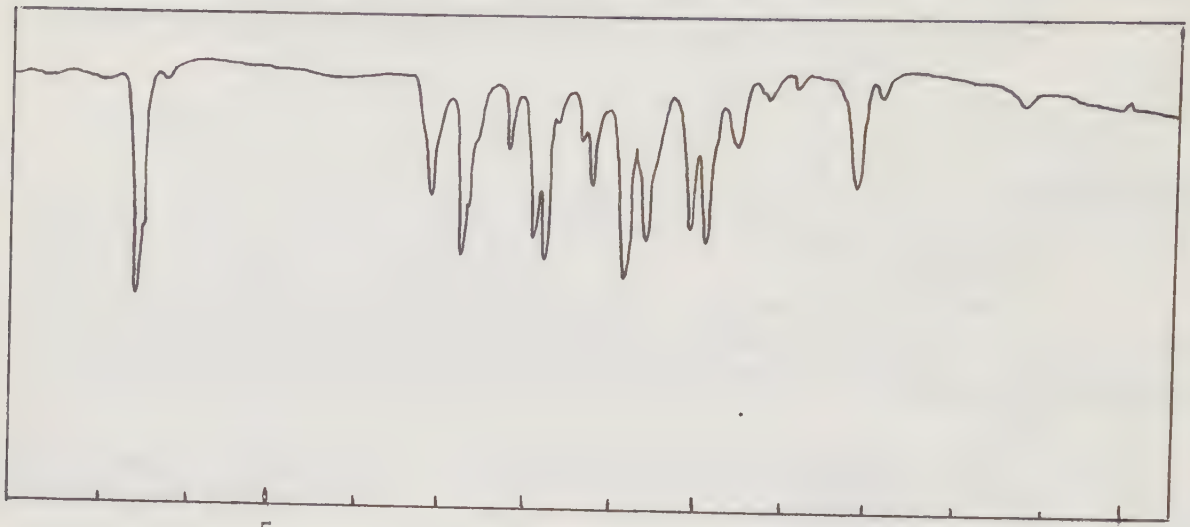
La transformation de l'hétérocycle (II) en composé carbonylé (III) procéderait donc par scission du noyau tétrahydropyrannique au niveau du carbone tertiaire et migration d'un hydrogène sur ce dernier.

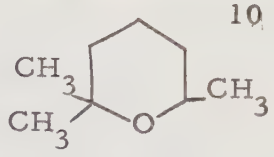
Ceci pourrait alors constituer une généralisation de la rupture bien connue de l'oxygène époxydique des oxirannes du côté du carbone tertiaire, qui s'effectue également avec migration d'un hydrogène :

2ème Hypothèse

Bien que probable, en raison du rendement excellent (90 %) de la transformation du composé tétrahydropyrannique en cétone saturée, et de la possibilité, dans nos conditions opératoires, d'isomériser un alcool γ-éthylénique en composé

SPECTRE DU TRIMETHYL-2, 2, 6 TETRAHYDROPYRANNE

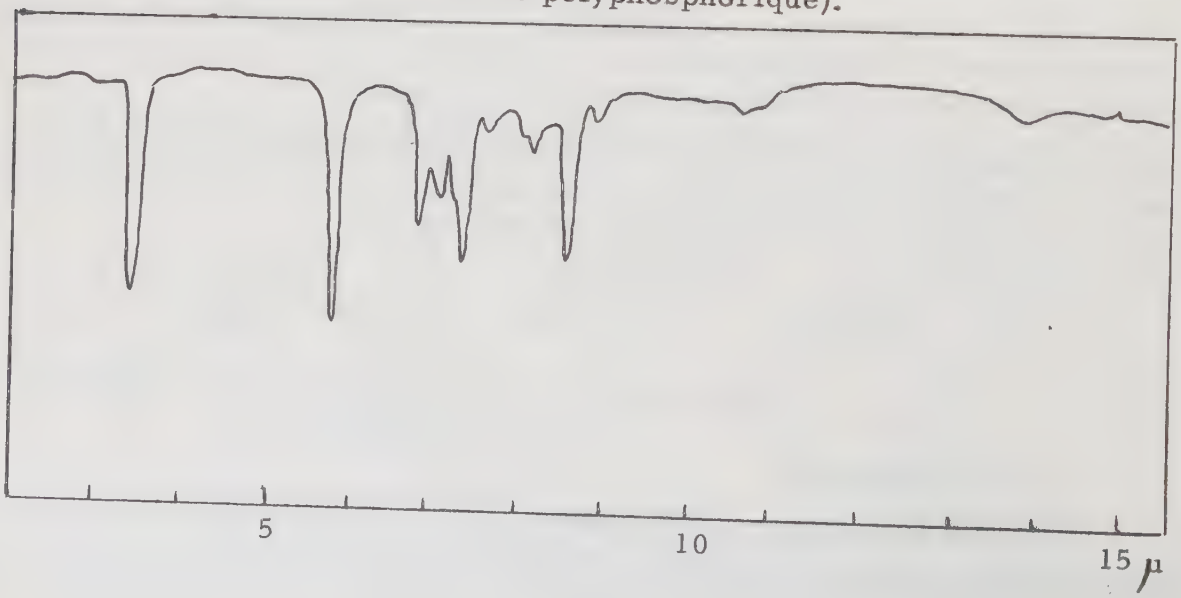




$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

SPECTRE DE LA METHYL-6 HEPTANONE

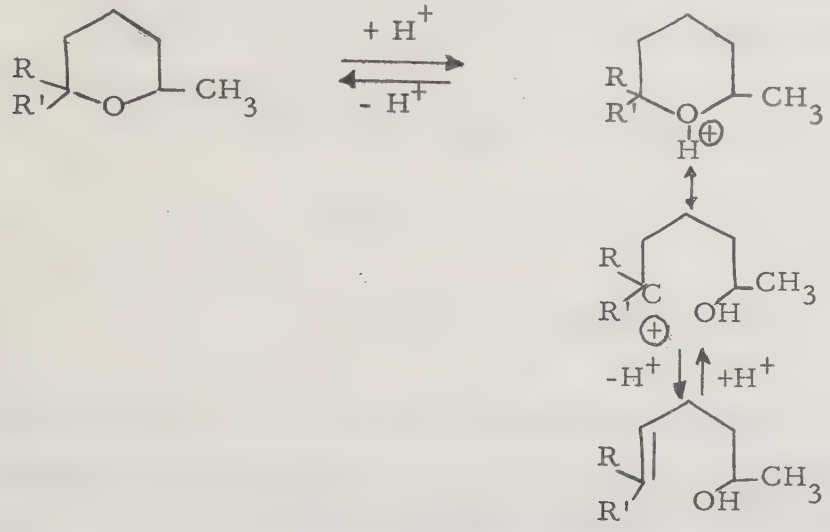
(obtenue par traitement du triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne par l'acide polyphosphorique).



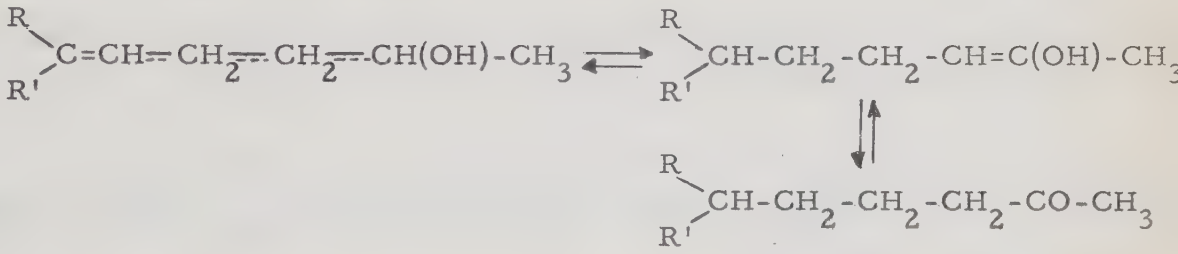
hétérocyclique, comme l'a montré la transformation de l'hexène-5 ol-2 en diméthyl-2, 5 tétrahydrofuranne, il n'est toutefois pas certain que la suite de réactions envisagées s'effectue dans le sens :

$$(I) \longrightarrow (II) \longrightarrow (III)$$

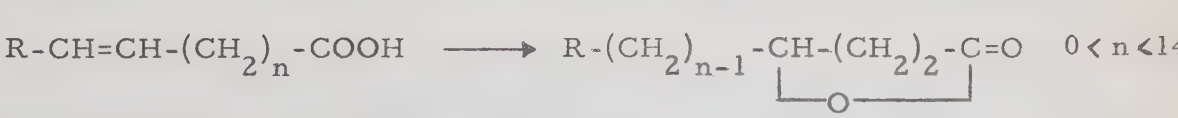
la transformation : $(I) \longrightarrow (II)$ pouvant être réversible :



Ceci nous conduirait alors à envisager une seconde hypothèse, assez improbable du reste, qui impliquerait une migration de la liaison éthylénique, jusqu'à formation d'une forme énolique de cétone :



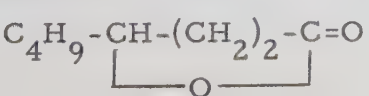
Remarque - On pourrait rapprocher ce phénomène de migration de la liaison éthylénique de celui observé chez les acides éthyléniques (97) qui s'isomérisent par chauffage en milieu acide en γ- ou δ -lactones quel que soit l'éloignement des deux fonctions :



C'est ainsi que dans cet ordre d'idée, LASFARGUES (98) a été conduit à partir de l'octène-7 oïque :

$$CH_2=CH-(CH_2)_5-COOH$$

à la γ-butyl γ-butyrolactone :

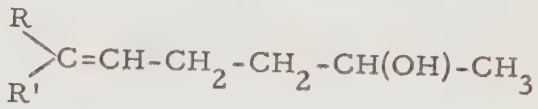


IV - CONCLUSIONS

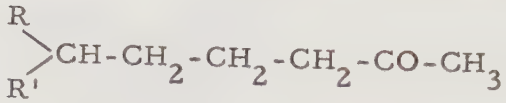
Le mécanisme réactionnel paraît pour l'instant difficile à établir : nous penchons cependant pour un intermédiaire hétérocyclique.

Il ressort des résultats expérimentaux que :

1) Les alcools γ-éthyléniques de formule générale :



subissent une isomérisation en cétone saturée :



sous l'action de l'acide polyphosphorique vers 100°.

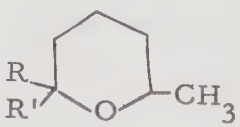
a) Si R est un radical alcoyle et R' un radical aromatique, les rendements sont variables et oscillent entre 60 et 80 %.

b) Si R = R' = CH_3, le rendement est de 80 %.

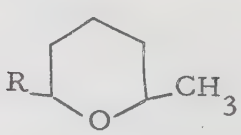
c) Si R = C_6H_5 et R' = H, le rendement est médiocre de l'ordre de 20

2) Traité dans des conditions analogues, le triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne conduit à la méthyl-6 heptanone-2 :

et nous pensons, d'après les résultats obtenus qu'il soit logique de conclure que d'une façon générale, la réaction d'isomérisation s'applique avec des rendements satisfaisants aux trialcoyl-2, 2, 6 tétrahydropyrannes :



et aussi, avec de plus faibles rendements, aux dialcoyl-2, 6 tétrahydropyrannes :



CHAPITRE VI

PREPARATION ET CYCLODESHYDRATATION D'ALCOOLS SATURES δ-SUBSTITUES.

BIBLIOGRAPHIE

La cyclodéshydratation des alcools aromatiques a été fréquemment employée pour obtenir des hydrocarbures hydroaromatiques pouvant être ultérieurement déshydrogénés en hydrocarbures aromatiques.

La réaction qui, dans bien des cas, semble s'effectuer en deux étapes : déshydratation de l'alcool en oléfine, puis cyclisation de celle-ci, peut donner lieu à des anomalies imputables à l'isomérisation des carbocations intermédiaires.

Dans ces conditions, BOGERT et coll. ont synthétisé l'indène (101), le phénanthrène (102) ainsi que certains indanes (103).

Dans la plupart des cas, il y a un déplacement préliminaire de la double liaison de façon à favoriser l'obtention de cycles hexagonaux par cyclisation comme l'illustrent les exemples suivants (104) :

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$ Ethyl-1 tétraline

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow$ Méthyl-1 tétraline

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 \rightarrow$ n-Propyl-1 tétraline.

D'autre part, la présence d'un groupement gem-diméthyle sur une chaîne latérale propylique conduit dans chaque cas à la formation d'indanes (103) :

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow$ Diméthyl-1, 1 indane

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}COH(CH_3)\text{-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow$ Triméthyl-1, 1, 2 indane

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow$ Diméthyl-1, 1 indane.

Pour expliquer la migration de la double liaison, WHITMORE (105) (106) a avancé le postulat intéressant de l'addition et de la perte successives d'un proton. Si le proton qui est expulsé n'est pas le même que celui qui, primitivement s'est additionné sur la double liaison, il en résultera un changement dans la position originelle de cette dernière. Il faudrait ainsi supposer dans les cyclisations précédentes qu'il y ait saturation de l'un des carbones de la double liaison par un proton provenant du noyau aromatique, puis saturation mutuelle de deux atomes de carbone déficients et ainsi de suite.

PARTIE THEORIQUE

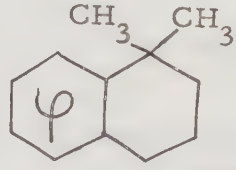
Les auteurs précédents utilisaient l'acide sulfurique à 90 % aux environs de 25-30°. Pour notre part, nous avons employé l'acide polyphosphorique vers 100°.

1) La cyclodéshydratation du phényl-6 heptanol-2 nous a conduit sans difficulté à la méthyl-1 éthyl-4 tétraline, avec un rendement de 80 %.

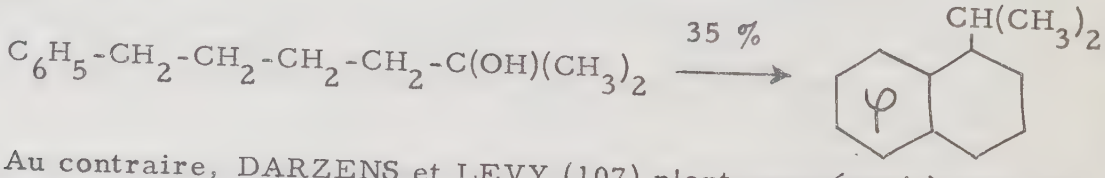
Du reste le phényl-6 hexanol-2 conduit avec un rendement de 55 % à l'éthyl-1 tétraline (104).

2) Au contraire, par déshydratation du méthyl-2 phényl-6 heptanol-2, nous avons été conduit principalement à l'alcène correspondant, tandis que l'on obtenait en même temps un peu de produit de cyclisation.

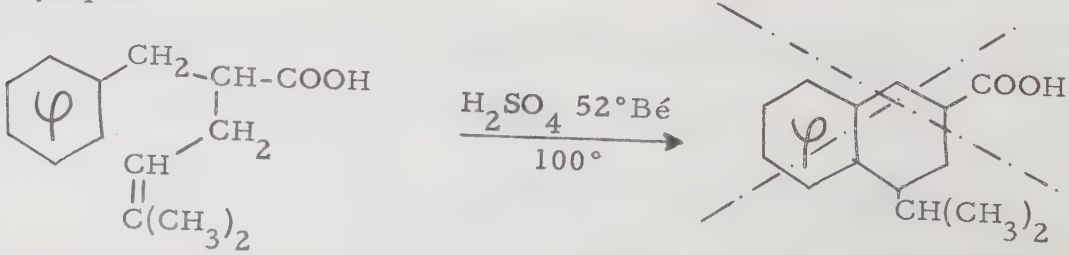
Du reste, BOGERT (104), vu que le méthyl-2 phényl-5 pentanol-2 se cyclodéshydratait en diméthl-1, 1 tétraline :



pensa obtenir un cycle en C_7 en cyclodéshydratant le méthyl-2 phényl-5 hexanol-2 mais fut conduit, avec un faible rendement de 35 %, dont il s'étonne du reste, à l'isopropyl-1 tétraline :



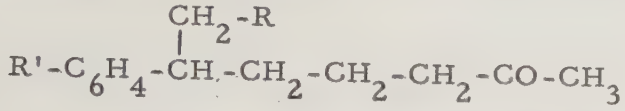
Au contraire, DARZENS et LEVY (107) n'ont pas réussi à cycliser l'acide diméthylallylbenzylacétique en acide tétrahydroisopropyl-1 naphtalène carboxylique-3 :



et en ont conclu que le groupement gem-diméthyle en position γ dans le groupe allyle empêche toute cyclisation, fait qui serait tout à fait comparable à la non-cyclisation de la diméthylvinylphénylcétone en diméthylhydrindone.

A - PREPARATION D'ALCOOLS SATURES δ-SUBSTITUES

Nous avons signalé dans le chapitre précédent que la réduction de la fonction cétone des composés :



s'opérait très lentement et de façon plus ou moins quantitative en présence de nickel Raney.

Pour cette raison, nous avons eu recours, en vue de préparer les alcools secondaires correspondants, à la réduction par le sodium et l'eau.

I - MODE OPERATOIRE

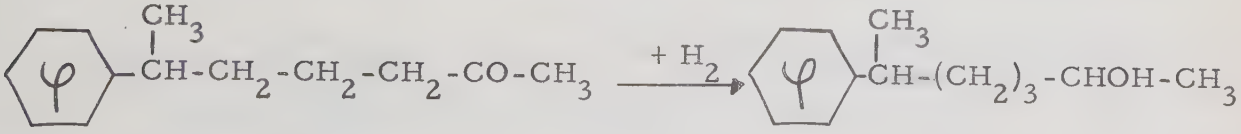
Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on place une solution à 10 % de bicarbonate de sodium et la solution éthérée de la cétone à réduire. Les deux phases se séparent instantanément et l'on introduit de petits morceaux de sodium par le haut du réfrigérant. On observe un vigoureux dégagement d'hydrogène. On emploie à peu près trois fois la quantité théorique de sodium.

L'addition terminée, on décante la couche éthérée, puis, après relarguage, on extrait la couche aqueuse. Les extraits éthérés sont réunis, lavés à l'eau jusqu'à neutralité, séchés sur sulfate de sodium et évaporés.

Le résidu est distillé sous pression réduite. Les alcools obtenus sont des huiles incolores.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Phényl-6 heptanol-2 $C_{13}H_{20}O$.



Réactifs - Phényl-6 heptanone-2 : 32 g
Sodium : 20 g
Bicarbonate de sodium 10 % : 300 ml
Ether : 300 ml

On recueille à la distillation 25,5 g d'une huile incolore : Eb_{13} = 139-140° ; Rdt = 80 %.

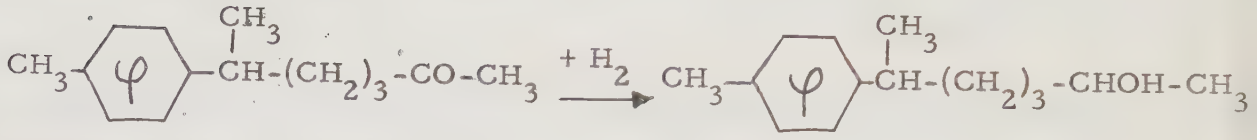
Huile incolore, Eb_{13} = 139° ; n_D^{25} = 1,5073 ; d_4^{25} = 0,954 ; R.M. Calc. 60,34 ; Obs. 60,01.

Analyse $C_{13}H_{20}O$: Calc. % : C 81,20 H 10,48
Tr. : 81,39 10,29.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 57° (alcool).

Analyse $C_{20}H_{22}O_6N_2$: Calc. % : N 7,25 ; Tr. % : 7,36.

p-Tolyl-6 heptanol-2 $C_{14}H_{22}O$.



Réactifs - p-Tolyl-6 heptanone-2 : 12 g
Sodium : 8 g
Bicarbonate de potassium 10% : 200 ml
Ether : 150 ml

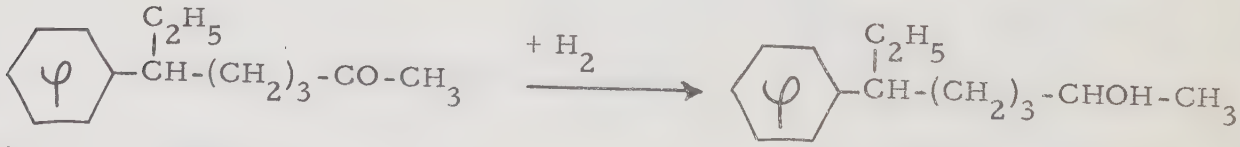
On recueille à la distillation 10 g d'une huile incolore : Eb_5 = 130-2° Rdt = 83 %.

Huile incolore, Eb_5 = 130-132° ; n_D^{25} = 1,5051 ; d_4^{25} = 0,941 ; R.M. Calc. 65,05 ; Obs. 65,05.

Analyse $C_{14}H_{22}O$: Calc. % : C 81,50 H 10,75
Tr. : 81,40 10,71.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Se forme normalement avec net échauffement mai reste huileux.

Phényl-6 octanol-2 $C_{14}H_{22}O$



Réactifs - Phényl-6 octanone-2 : : 14 g
Sodium : 9 g
Bicarbonate de sodium 10 % : 200 ml
Ether : 150 ml

On recueille à la distillation 12,5 g d'une huile incolore : $Eb_{0,3}$ = 116-117° ; Rdt = 88 %.

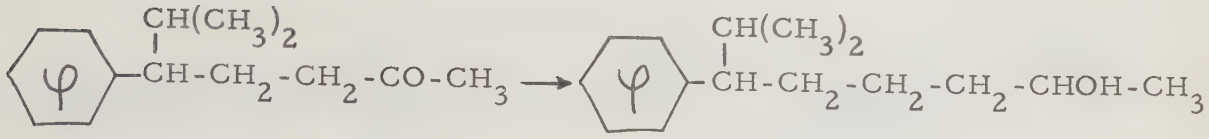
Huile incolore, $Eb_{0,3}$ = 116-117° ; n_D^{25} = 1,5006 ; d_4^{25} = 0,938 ; R.M. Calc. 65,05 ; Obs. 64,76.

Analyse $C_{14}H_{22}O$: Calc. % : C 81,50 H 10,75
Tr. : 81,73 10,82.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 83° (alcool).

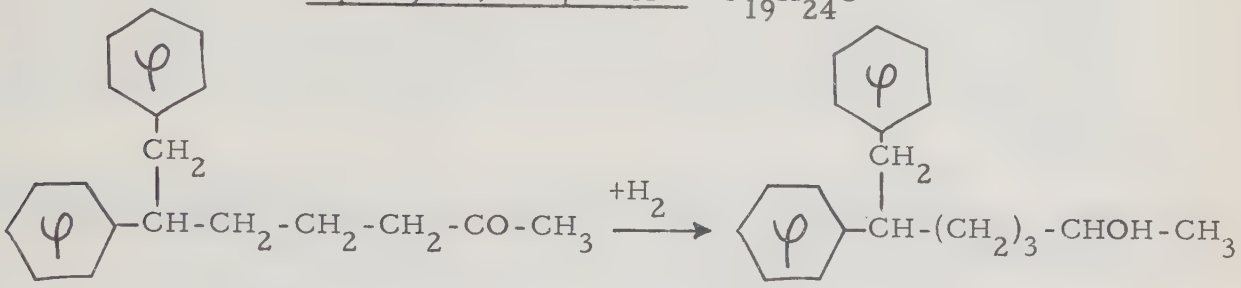
Analyse $C_{21}H_{24}O_6N_2$: Calc. % : N 7,00 ; Tr. % : 6,97.

Méthyl-7 phényl-6 octanol-2



Nous avons effectué cette opération dans le chapitre précédent en vue d'établir la structure de la cétone obtenue par transposition du phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2. Les résultats sont consignés page 87 .

Diphényl-6,7 heptanol-2 $C_{19}H_{24}O$



Réactifs - Diphényl-6,7 heptanone-2 : 14 g
Sodium : 8 g
Bicarbonate de sodium 10 % : 200 ml
Ether : 150 ml

On recueille à la distillation 11 g d'une huile incolore : Eb_2 = 177-181° ; Rdt = 79 %.

Huile incolore, Eb_2 = 177-181° ; n_D^{25} = 1,5500 ; d_4^{25} = 1,015 ; R.M. Calc. 84,63 ; Obs. 84,21.

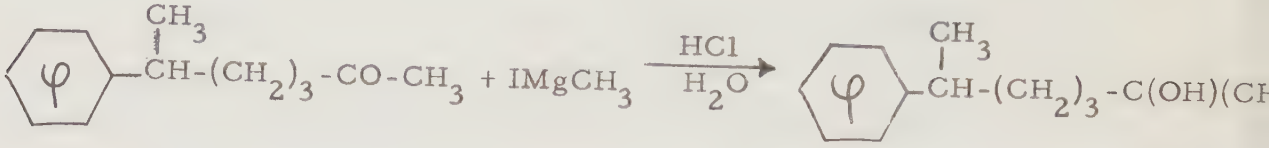
Analyse $C_{19}H_{24}O$: Calc. % : C 85,02 H 9,01
Tr. : 85,09 8,40.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 88° (alcool).

Analyse $C_{26}H_{26}O_6N_2$: Calc. % : N 6,06 ; Tr. % : 6,42.

PREPARATION DU METHYL-2 PHENYL-6 HEPTANOL-2

Nous avons préparé cet alcool par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la phényl-6 heptanone-2 :



Réactifs - Phényl-6 heptanone-2 : 31 g
Magnésium : 4,7 g (20 % en excès)
Iodure de méthyle : 28 g (20 % en excès)
Ether anhydre : 300 ml

Dans un ballon de 500 ml à 1 col et 3 tubulures, muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant , d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique, on place le magnésium avec juste ce qu'il faut d'éther pour le recouvrir, puis on ajoute quelques gouttes d'iodure de méthyle. Quand la réacti a démarré, on ajoute 100 ml d'éther puis l'on procède à l'addition, goutte à goutte, d'une solution de 28 g d'iodure de méthyle dans 100 ml d'éther. La réaction est vive. L'addition dure 1 h 15. On chauffe ensuite à reflux pendant 30 minutes.

Après avoir refroidi jusqu'à 0° par un mélange de glace et de sel, on ajoute, goutte à goutte, la cétone dissoute dans 100 ml d'éther durant 1/2 heure, puis on chauffe ensuite à reflux pendant 1 heure.

Après refroidissement, on hydrolyse par 200 g de glace acidifiés par 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. On décante la couche éthérée, puis relargue la couche aqueuse que l'on extrait alors à l'éther. Les extraits éthérés sont réunis, lavés deux fois très soigneusement par 50 ml de bisulfite de sodium à 5 % pour éliminer l'iode, puis par 50 ml de bicarbonate de sodium à 10 %, enf à l'eau jusqu'à neutralité.

Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant, on recueille à la distillation 26 g d'une huile incolore : Eb_{13} = 145-146° ; Rdt = 78 %

Méthyl-2 phényl-6 heptanol-2 $C_{14}H_{22}O$.

Huile incolore ; Eb_{13} = 145-146° ; n_D^{25} = 1,5020 ; d_4^{25} = 0,9375 ; R.M. Calc. 65,05 ; Obs. 64,94.

Analyse $C_{14}H_{22}O$: Calc. % : C 81,50 H 10,75
Tr. : 81,51 10,61.

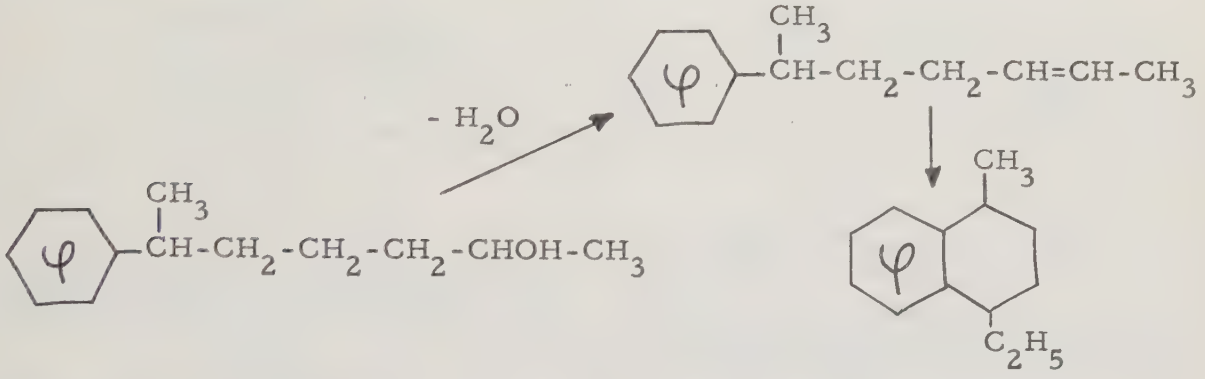
B - CYCLODESHYDRATATION

I - MODE OPERATOIRE

On a employé comme déshydratant l'acide polyphosphorique. La manipulation est conduite de façon identique à celle que nous avons décrite page 76 .

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cyclodéshydratation du phényl-6 heptanol-2



Réactifs - Phényl-6 heptanol-2 : 25 g
Acide phosphorique : 100 ml
Anhydride phosphorique : 85 g

On recueille à la distillation 18 g d'une huile incolore : Eb_{13} = 113-117° ; Rdt = 80 %.

Méthyl-1 éthyl-4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène $C_{13}H_{18}$.

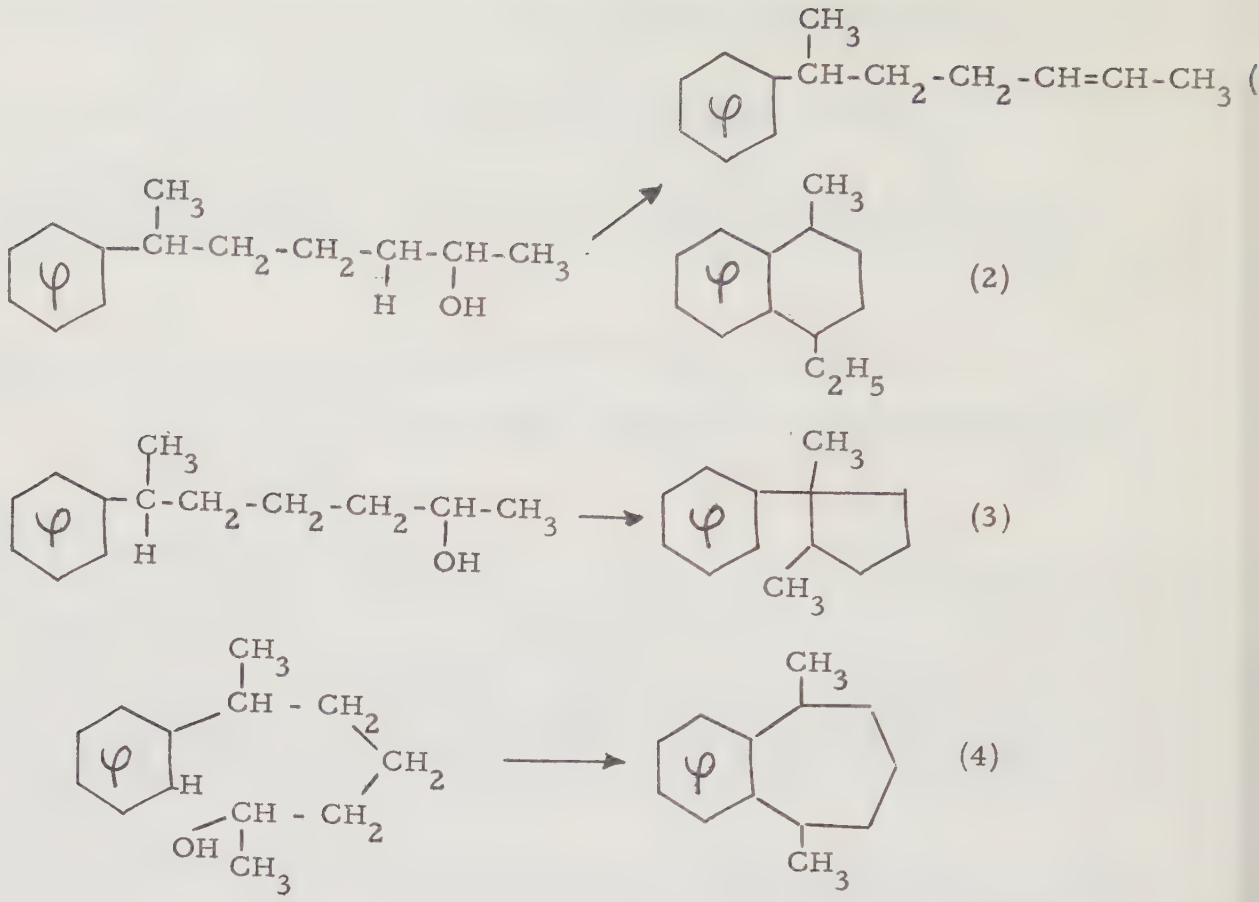
Huile incolore ; Eb_{13} = 113-117° ; n_D^{25} = 1,5320 ; d_4^{25} = 0,940 ; R. M. Calc. 56,43 ; Obs. 56,63.

Analyse $C_{13}H_{18}$: Calc. % : C 89,59 H 10,41
Tr. : 89,37 10,32.

Structure du produit de cyclodéshydratation

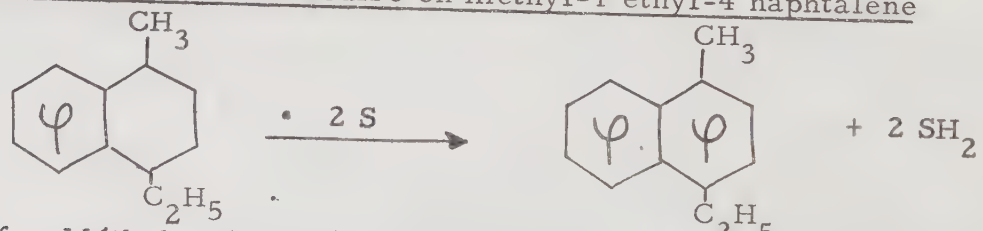
En principe la déshydratation observée aurait pu nous conduire :

- soit à l'alcène correspondant (1)
- soit à la méthyl-1 éthyl-4 tétraline (2)
- soit à un diméthylphénylcyclopentane (3)
- soit à un diméthylbenzosubérane (4).



Nous avons pu conclure à une prédominance de l'hydrocarbure hydronaphtalénique outre un faible pourcentage de structure éthylénique, en déshydrogénant sur soufre l'hydrocarbure obtenu et en nous référant aux résultats de la chromatographie en phase vapeur.

a) Déshydrogénation sur soufre en méthyl-1 éthyl-4 naphtalène



Réactifs - Méthyl-1 éthyl-4 tétraline : 10 g
Soufre : 3,7 g

On chauffe les réactifs en présence pendant 1 h 30 vers 220° ; on distille alors grossièrement 9 g d'une huile jaune : Eb_{12} = 133-135° ; Rdt = 90 % en produit brut. Après purification et traitement habituel, on recueille une huile incolore.

Méthyl-1 éthyl-4 naphtalène $C_{13}H_{14}$.

Huile incolore, Eb_{13} = 133-135° ; n_D^{25} = 1,5820 ; d_4^{25} = 0,992 .

Analyse $C_{13}H_{14}$: Calc. % : C 91,71 H 8,29
Tr. : 91,75 8,28.

Picrate - Nous avons opéré ainsi : on dissout dans la quantité juste suffisante d'alcool, d'une part l'acide picrique, d'autre part l'hydrocarbure, ces réactifs étant employés équimoléculairement. Les deux solutions bouillantes sont mélangées. On note immédiatement l'apparition d'une coloration rouge plus ou moins vive ; par refroidissement, le picrate précipite et se prend en masse. On recristallise dans l'alcool.

Aiguilles rouge orangé, F = 98° (alcool) ; Rdt = 81 %.

Analyse $C_{19}H_{17}O_7N_3$: Calc. % : N 10,52 ; Tr. % : 10,65.

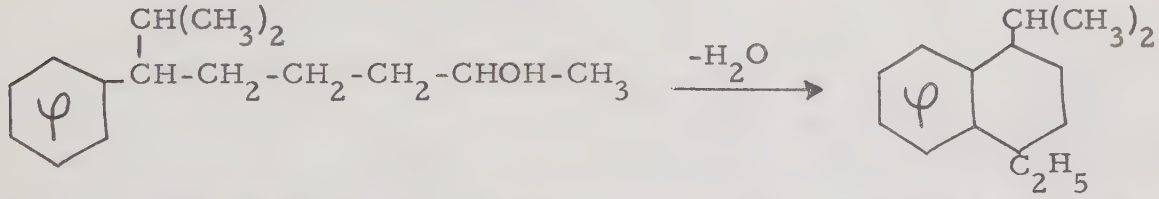
Toutes les constantes précédentes sont en accord avec la littérature (99) (100).

b) Chromatographie en phase vapeur (Cf. p. 112).

On trouve que les proportions d'hydrocarbures sont les suivantes :

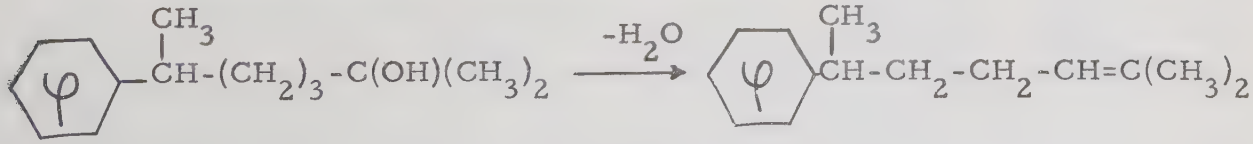
Tétraline	:	98 %
Alcène	:	2 %

Cyclodéshydratation du phényl-6 méthyl-7 octanol-2 en isopropyl-1 éthyl-4 tétraline.

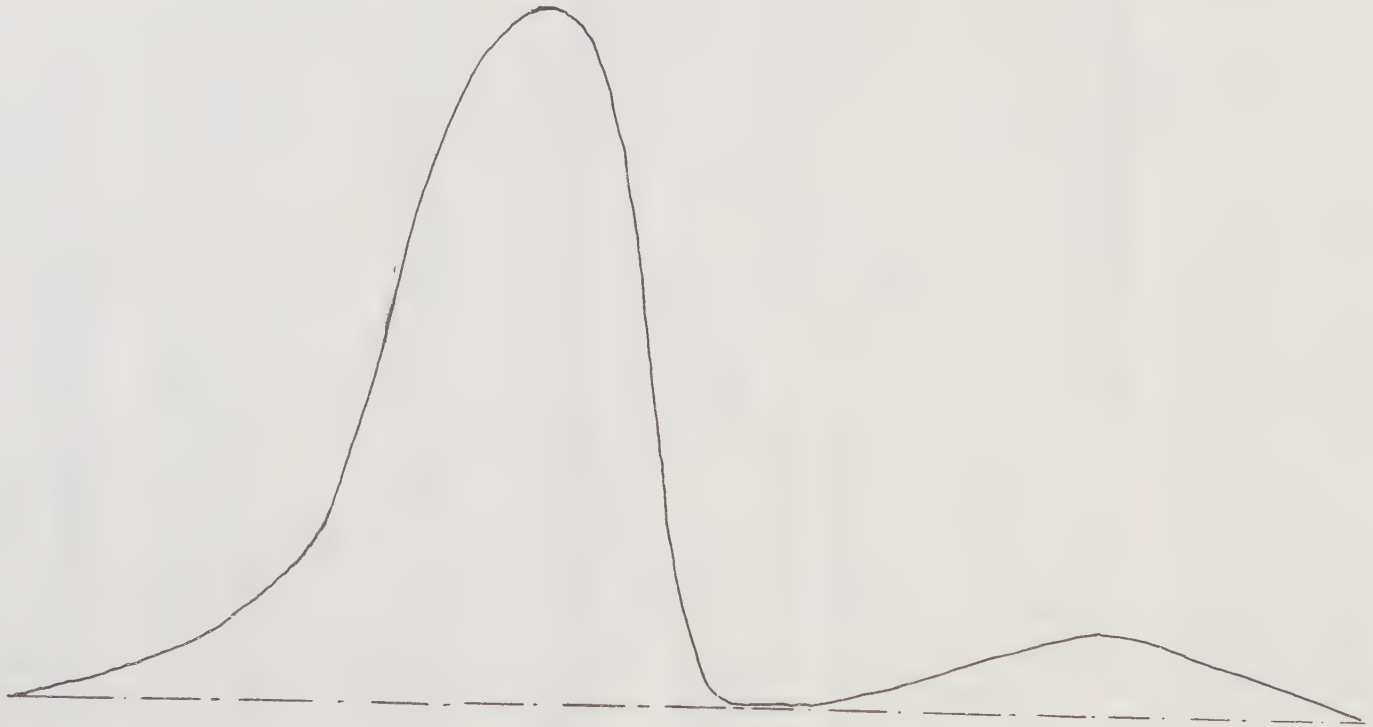


Nous avons effectué cette opération dans le chapitre précédent en vue d'établir la structure de la cétone obtenue par transposition du phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2. Les résultats sont consignés pages 87 et 88.

Déshydratation du méthyl-2 phényl-6 heptanol-2



CHROMATOGRAMME DU PRODUIT DE DESHYDRATATION DU PHENYL-6 HEPTANOL-2.



Réactifs - Méthyl-2 phényl-6 heptanol-2 : 25 g
Acide phosphorique : 125 ml
Anhydride phosphorique : 106 g

On recueille à la distillation 18,5 g d'une huile incolore : Eb_{16} = 124-126° ; Rdt = 81 %.

Méthyl-2 phényl-6 heptène-2 $C_{14}H_{20}$.

Huile incolore ; n_D^{25} = 1,5120 ; d_4^{25} = 0,903 ; R.M. Calc. 62,78 ; Obs. 62,57.

Analyse $C_{14}H_{20}$: Calc. % : C 89,29 H 10,71
Tr. : 89,19 10,71.

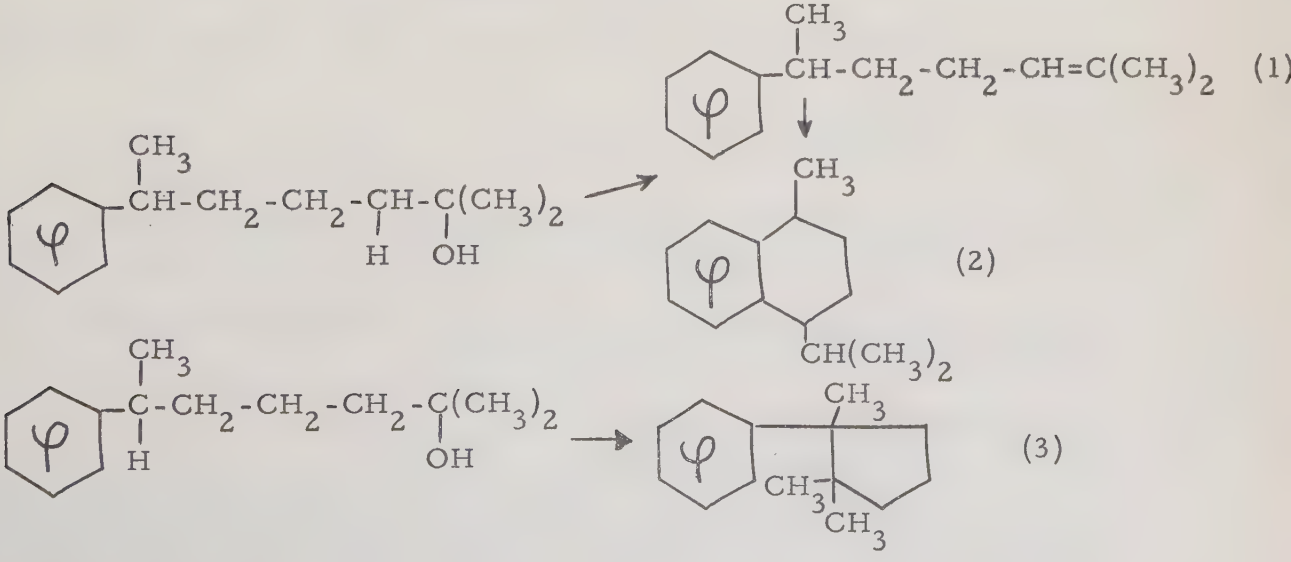
Ce produit a été obtenu par HEY et HONEYMAN (108) en traitant par le tribromure de phosphore le méthyl-2 phényl-6 heptanol-3, puis en débromhydratant le composé bromé. Ils donnent comme constantes : Eb_{12} = 117-119° ; n_D^{20} = 1,5020.

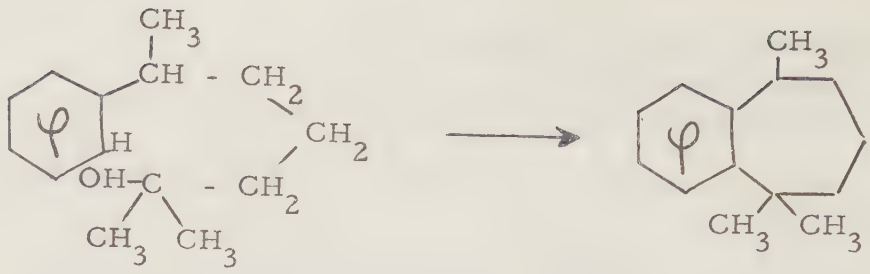
L'indice est par conséquent différent de celui que nous avons trouvé. Rappelons comme nous l'avons déjà dit que notre hydrocarbure éthylénique est vraisemblablement souillé de méthyl-1 isopropyl-4 tétraline.

Structure du produit de déshydratation

En principe la déshydratation observée aurait pu nous conduire à l'un des composés suivants :

l'hydrocarbure éthylénique correspondant (1)
la méthyl-1 isopropyl-4 tétraline (2)
le triméthylphénylcyclopentane (3)
le triméthylbenzosubérane (4).

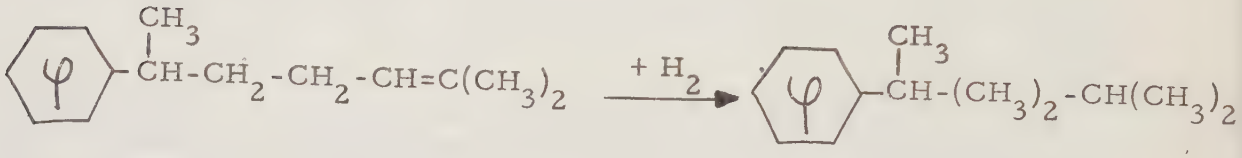




(4)

Nous avons conclu à une structure à nette prédominance éthylénique avec un certain pourcentage, faible du reste, en hydrocarbure hydronaphtaléni Ces conclusions sont fondées sur les résultats suivants :

a) Le produit décolore l'eau de brome,
b) L'hydrogénation en présence de nickel Raney conduit à un hydrocarbure saturé :



Réactifs - Méthyl-2 phényl-6 heptène-2 : 13 g
Nickel Raney ; 3 g
Alcool : 100 ml

Volume d'hydrogène théorique à absorber : 1,5 litres.
Volume d'hydrogène absorbé : 0,95 - 1 litre en plusieurs heures.

Après traitement ordinaire, on recueille à la distillation 12 g d'une huile incolore ; Eb_{12} = 112-117° ; Rdt = 92 %.

Méthyl-2 phényl-6 heptane $C_{14}H_{22}$.

Huile incolore ; n_D^{25} = 1,4969 ; d_4^{25} = 0,887 ; R.M. Calc. 63,25 ; Obs. 62,77

Analyse $C_{14}H_{22}$: Calc. % : C 88,35 H 11,65
Tr. : 88,52 11,42.

Ce produit a été signalé par HEY et MORRIS (109) qui ont hydrogéné sur nickel Raney le méthyl-6 phényl-2 heptène-2. Ils donnent : n_D^{16} = 1,4893.

Notre hydrocarbure est souillé de méthyl-1 isopropyl-4 tétraline comme le montre du reste l'essai suivant.

c) Déshydrogénation sur soufre

Sur quelques grammes de produit de cyclisation, on a effectué une déshydrogénation sur soufre. Nous avons ainsi mis en évidence la présence de méthyl-1 isopropyl-4 tétraline en faible quantité. Nous l'avons caractérisé par son picrate.

Picrate - Aiguilles orangé - F = 99-100° ; Rdt = 40 %. RUZICKA et MINGAZZINI (110) indiquent ce point de fusion.

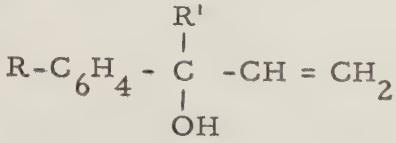
Analyse $C_{20}H_{19}O_7N_3$: Calc. % : N 10,17 ; Tr. % : 10,35.

CONCLUSIONS

La cyclodéshydratation des phényl-6 alcoyl-6 hexanols-2 constitue donc une voie de synthèse possible des alcoyl-1 éthyl-4 tétralines et par conséquent des naphtalènes substitués correspondants.

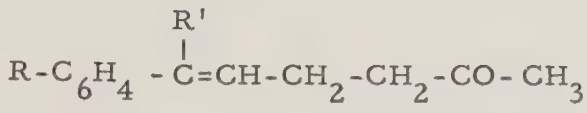
CONCLUSIONS GENERALES.

La réaction de Carroll, appliquée aux alcoylvinylcyclohexylcarbinols, et alcoylvinylarylcarbinols (I) :



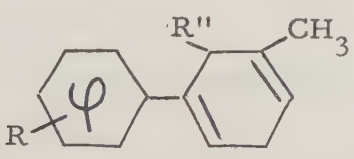
(I)

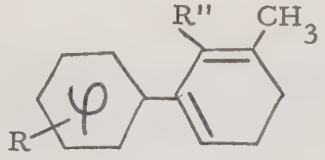
préparés par condensation du chlorure de vinylmagnésium sur les cétones correspondantes a donné des cétones γ-éthyléniques qui sont des aryl-6 alcoyl-6 hexène-5 ones-2, dans le second cas.



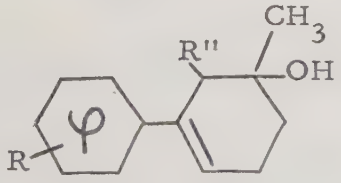
(II)

Soumises, soit à l'action du réactif de Bradsher, soit à celle de l'acide polyphosphorique, ces cétones γ-éthyléniques δ-substituées aromatiques, subissent une cyclodéshydratation donnant un mélange de deux hydrocarbures isomères qui sont des trialcoyl-2, 3, 4' dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles :





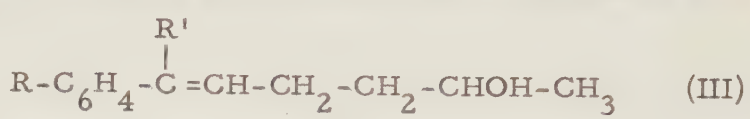
Ces isomères sont incomplètement séparés par distillation, mais leurs pourcentages relatifs ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur. Leur formation peut s'expliquer par une isomérisation préalable en alcool tertiaire tétrahydrobiphénylique :



suivie d'une déshydratation de ce dernier dans les deux sens possibles.

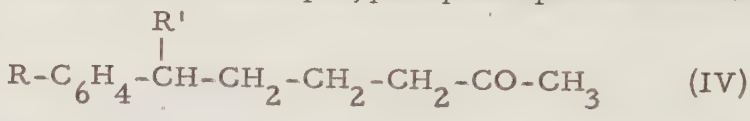
Nous avons mis en évidence la structure de ces hydrocarbures en les transformant en alcoylbiphényles par déshydrogénation sur soufre et par oxydati des hydrocarbures obtenus en acides biphénylcarboxyliques connus. Ces réactio constituent donc une nouvelle voie d'accès à la série du biphényle.

D'autre part, les alcools secondaires γ-éthyléniques obtenus par rédu tion des cétones (II) :



(III)

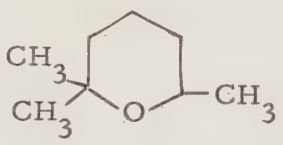
sont isomérisés sous l'action de l'acide polyphosphorique en cétones saturées :



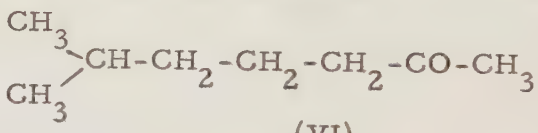
(IV)

identiques à celles formées par semi-hydrogénation des cétones éthyléniques primitives. (II)

En outre, le triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne (V), traité dans les mêmes conditions par l'acide polyphosphorique, se transforme par isomérisatio en méthyl-6 heptanone-2 (VI):

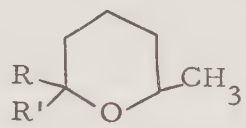


(V)

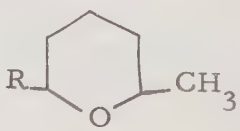


(VI)

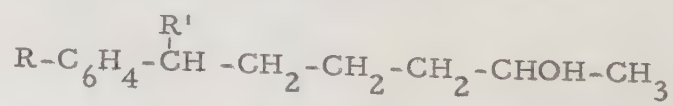
et nous pensons que d'une façon générale cette réaction peut être appliquée aux tétrahydropyrannes :



dans lèsquels R est aromatique et R' aliphatique, et d'une façon moins satisfaisa aux dialcoyl-2, 6 tétrahydropyrannes :



Enfin les alcools secondaires saturés δ-substitués :



obtenus par réduction des cétones (IV) se transforment par cyclodéshydratation e alcoyl-1 éthyl-4 tétrahydronaphtalènes et nous permettent donc d'envisager une méthode générale de préparation des alcoyl-1 éthyl-4 naphtalènes.

COMPOSES NOUVEAUX

Indices et densités sont pris à 25°.

Les températures sont données sans correction de colonne émergente.

Formule brute	Nom
	ALCOOLS ETHYLENIQUES
$C_{11}H_{24}O$	Phényl-3 pentène-1 ol-3
$C_{12}H_{16}O$	Phényl-3 méthyl-4 pentène-1 ol-3
$C_{16}H_{16}O$	Diphényl-3, 4 butène-1 ol-3
$C_{12}H_{18}O$	Phényl-6 heptène-5 ol-2
$C_{20}H_{20}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{14}H_{20}O$	p-Tolyl-6 heptène-5 ol-2
$C_{21}H_{22}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{14}H_{20}O$	Phényl-6 octène-5 ol-2
$C_{21}H_{22}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{15}H_{22}O$	Phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2
$C_{22}H_{26}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{19}H_{22}O$	Diphényl-6, 7 heptène-5 ol-2
$C_{12}H_{16}O$	Phényl-6 hexène-5 ol-2
$C_{19}H_{18}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{15}H_{14}O$	Diphényl-3, 3 propène-1 ol-3
	ALCOOLS SATURES
$C_{11}H_{22}O$	Ethyl-1 triméthyl-3, 3, 5 cyclohexanol
$C_{13}H_{20}O$	Phényl-6 heptanol-2
$C_{20}H_{22}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{14}H_{22}O$	p-Tolyl-6 heptanol-2
$C_{14}H_{22}O$	Phényl-6 octanol-2
$C_{21}H_{24}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{15}H_{24}O$	Méthyl-7 phényl-6 octanol-2
$C_{22}H_{26}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{19}H_{24}O$	Diphényl-6, 7 heptanol-2
$C_{26}H_{26}O_6N_2$	Ester dinitro-3, 5 benzoïque
$C_{14}H_{22}O$	Méthyl-2 phényl 6 heptanol-2

Eb/p_{mm}	F	n_D^{25}	d_4^{25}	Page
111-115°/18		1,5262	0,995	
119-120°/18		1,5212	0,978	
127°/0,4		1,5800	1,065	
131-132°/1,5		1,5427	0,981	
	97°5			
135-36°/0,7		1,5330	0,964	
	114°			
131-135°/1		1,5277	0,963	
	82°			
154-9°/16		1,5160	0,946	
	93°			
176-170°/0,9		1,5731	1,033	
151-2°/15		1,5482	0,988	
	86°			
142-4°/1,2		1,5953	1,093	
	65°			
139°/13		1,5073	0,954	
	57°			
130-2°/5		1,5051	0,941	
116-17°/0,3		1,5066	0,938	
	83°			
112-114°/0,6		1,5020	0,945	
	75°			
177-181°/2		1,5500	1,015	
	88°			
145-46°/13		1,5020	0,9375	

Formule brute	Nom
	CETONES ETHYLENIQUES
$C_{11}H_{18}O$	Cyclohexylidène-5 pentanone-2
$C_{21}H_{21}N_3O$	Semicarbazone
$C_{12}H_{20}O$	p-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2
$C_{13}H_{23}N_3O$	Semicarbazone
$C_{12}H_{20}O$	o-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2
$C_{13}H_{23}N_3O$	Semicarbazone
$C_{12}H_{20}O$	m-Méthylcyclohexylidène-5 pentanone-2
$C_{13}H_{23}N_3O$	Semicarbazone
$C_{14}H_{24}O$	(Triméthyl-3', 3', 5') cyclohexylidène-5 pentanone-2
$C_{15}H_{27}N_3O$	Semicarbazone
$C_{13}H_{16}O$	Phényl-6 heptène-5 one-2
$C_{14}H_{19}N_3O$	Semicarbazone
$C_{14}H_{18}O$	p-Tolyl-6 heptène-5 one-2
$C_{15}H_{21}N_3O$	Semicarbazone
$C_{14}H_{18}O$	Phényl-6 octène-5 one-2
$C_{15}H_{21}N_3O$	Semicarbazone
$C_{15}H_{20}O$	Phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2
$C_{16}H_{23}N_3O$	Semicarbazone
$C_{19}H_{20}O$	Diphényl-6, 7 heptène-5 one-2
$C_{20}H_{23}N_3O$	Semicarbazone
	CETONES SATUREES
$C_{13}H_{18}O$	Phényl-6 heptanone-2
$C_{14}H_{21}N_3O$	Semicarbazone
$C_{14}H_{20}O$	p-Tolyl-6 heptanone-2
$C_{15}H_{23}N_3O$	Semicarbazone
$C_{14}H_{20}O$	Phényl-6 octanone-2
$C_{15}H_{23}N_3O$	Semicarbazone

Eb/p_{mm}	F	n_D^{25}	d_4^{25}	Page
129°/27		1,4755	0,924	
	169-170°			
106°/4		1,4715	0,903	
	149°			
100-101°/4		1,4755	0,917	
	153°			
112°/9		1,4723	0,904	
	148°			
103-4°/2		1,4670	0,8905	
	136°			
154-5°/11		1,5360	0,985	
	159°			
		1,5365	0,974	
	167°			
100-1°/0,2		1,5231	0,965	
	108°			
104-5°/0,7		1,5100	0,947	
	139°			
172-5°/0,7		1,5735	1,041	
	117°			
113-14°/1,5		1,5012	0,951	
	84°			
118-19°/0,5		1,504	0,945	
	134°			
150°/16		1,499	0,942	
	89°			

Formule brute	Nom
	CETONES SATUREES (suite)
$C_{15}H_{22}O$	Phényl-6 méthyl-7 octanone-2
$C_{16}H_{25}N_3O$	Semicarbazone
$C_{19}H_{22}O$	Diphényl-6, 7 heptanone-2
$C_{20}H_{25}N_3O$	Semicarbazone
	HYDROCARBURES
$C_{13}H_{14}$	Méthyl-3 dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles
$C_{14}H_{16}$	Diméthyl-3, 4' dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles
$C_{14}H_{16}$	Diméthyl-2, 3 dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles
$C_{15}H_{18}$	Triméthyl-2, 2, 3 dihydro-2, 5 biphényle
$C_{19}H_{18}$	Phényl-2 méthyl-3 dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles
$C_{19}H_{16}$	Phényl-2 méthyl-3 biphényle
$C_{13}H_{18}$	Méthyl-1 éthyl-4 tétraline
$C_{15}H_{22}$	Isopropyl-1 éthyl-4 tétraline
$C_{15}H_{18}$	Isopropyl-1 éthyl-4 naphtalène
$C_{21}H_{21}O_7N_3$	Picrate

Eb/p_{mm}	F	n_D^{25}	d_4^{25}	Page
151-3°/14		1,4990	0,941	
	118°			
208-210°	37°	1,5492	1,017	
	96°			
153-54°/18		1,5600	0,993	
	62°			
113-17°/13		1,5230	0,940	
107-8°/1,5		1,5168	0,921	
	92°			

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1 - H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1957, 24, 728.
2 - S. D. ROSEMBERG, A. J. GIBBONS et H. E. RAMSDEN; J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2137.
3 - H. NORMANT, C. R. Acad. Sci., 1954, 239, 1510, 1811
Ibid., 1954, 240, 314, 440, 631, 1111, 1435.
4 - J. FICINI, Bull. Soc. chim., 1956, 119.
5 - H. NORMANT et C. CRISAN, C. R. Acad. Sci., 1955, 241, 1946.
6 - H. NORMANT et P. MAITTE, Bull. Soc. chim., 1956, 951.
7 - H. NORMANT et J. FICINI, Bull. Soc. chim., 1956, 1441.
8 - H. NORMANT et P. MAITTE, Bull. Soc. chim., 1956, 1439.
9 - H. NORMANT et C. CRISAN, C. R. Acad. Sci., 1957, 244, 85.
10 - V. LEVY et H. NORMANT, C. R. Acad. Sci., 1957, 244, 202.
11 - H. NORMANTet G. MARTIN, Bull. Soc. chim., 1957, 419.
12 - D. PAPA, F. J. VILLANI, Arch. Biochem. Biophys., 1951, 33, 482.
13 - M. SIRSI et P. SURYANARAYANAMURTY, J. indian. Inst. Sci., 1955, 37, N°4, 276.
14 - KARASH et REINMUTH, Grignard Reactions of non metallic substances, Prentrice-Hall, New-York, 1954, 56-66.
15 - A. MARCOU et H. NORMANT, C. R. Acad. Sci., 1960, 250, 359.
16 - M. C. CHACO et B. H. YER, J. org. Chem., 1960, 25, 186.
17 - A. Ya. BERLIN et L. V. SOKOLOVA, Zh. obshch. Khim., 1954, 24, 1874-1884.
Chem. Abstr., 1955, 49, 13. 120.
18 - C. MANNICH, Ber., 1907, 40, 157.
19 - M. PEZOLD et R. L. SCHRINER, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 4707.
20 - J. D. BILLIMORIA, J. chem. Soc., 1953, 2626-31.
21 - N. ZELINSKY, Ber., 1897, 30, 1532.
22 - A. ARSAC, Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon 1953, 14.
23 - V. BAL'YAN, Zh. obshch. Khim., 1954, 24, 501.
24 - I. LEBEDEVA et A. NISHNINA, Zh. obshch. Khim., 1955, 25, 1507.
25 - MAXIM, Ann. Chim., 1927, 9, 55.
26 - ORGANIC SYNTHESES, J. Wiley and Sons, Inc. N. Y., 25, p. 58.
27 - DIE PRAXIS DES ORGANISCHEN CHEMIKERS, L. GATTERMANN et H. E. WIELAND, Berlin, 1959, p. 296.
28 - Ch. SCHMIDT, Ber., 1889, 22, 3250, note 2.
29 - SYNTHESES ORGANIQUES, 2, 269.
30 - M. F. CARROLL, Chem. Soc., 1940, 704.
31 - M. F. CARROLL, Chem. Soc., 1940, 1266.
32 - M. F. CARROLL, Chem. Soc., 1941, 507.

33 - C. TAVEL, Helv. Chim. Acta, 1950, 33, 1266.
34 - Y. NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. chim., 1950, 1191.
35 - W. KIMEL et N. W. SAX, U. S. P., n° 2.661.368. (1953).
Chem. Abstr., 1955, 49, 1784.
36 - R. N. LACEY, Chem. Soc., 1954, p. 827.
37 - Y. R. NAVES, C. R. Acad. Sci., 1955, 240, 1437.
38 - P. TEISSEIRE, Recherches, 1955, 5, 3.
39 - F. G. FISHER, et K. LOWENBERG, Ann. Chem., 1932, 494, 265.
40 - J. VARAGNAT, Thèse Docteur ès-sciences, Lyon 1960.
41 - J. COLONGE et J. DREUX, Bull. Soc. chim., 1955, 22, 1312.
42 - J. A. DOMINGUEZ et Ma. DEL ROSARIOGARZA, Cienca (Mexique), 1960, 20, N° 5-6, 134-6. Chem. Abstr., 1961, 55, 18. 627.
43 - W. KIMEL et A. COPE, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1992.
44 - R. DAVID, Thèse Ingénieur-docteur, Lyon 1959.
45 - C. K. BRADSHER, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 488.
46 - G. ANNER, K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta, 1946, 29, 593.
47 - A. ARSAC, Thèse Lyon 1953.
48 - C. K. BRADSHER, W. J. JACKSON, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4143.
49 - H. BENDAS et C. DJERASSI, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2474.
50 - F. A. VINGIELLO, A. BORKOVEC, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1240.
51 - J. COLONGE et L. BONNARD, Bull. Soc. chim., 1958, 744.
52 - E. D. BORGMANN et J. SZMUSKOVICZ, Bull. Soc. chim., 1953, 20, 566.
53 - J. KOO, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1891.
54 - J. KOO, ibid., 1953, 75, 2000.
55 - A. J. BIRCH, H. SMITH et R. E. THORNTON, J. chem. Soc., 1957, 1341.
56 - J. KOO et J. L. HARTWELL, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1625.
57 - J. MATHIEU et A. ALLAIS, Cahier de Synthèses Organiques, 1961, VII.
58 - C. K. BRADSHER, Chem. Rev., 1946, 38, 447.
59 - F. D. POPP et W. E. Mc EWEN, Chem. Rev., 1958, 363.
60 - C. K. BRADSHER, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 3131.
61 - CARTER et Van LOON, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 1077.
62 - C. K. BRADSHER, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 1077.
63 - C. K. BRADSHER et SMITH, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 854.
64 - BERLINER, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2894.
ibid. 1944, 66, 533.
65 - L. K. BRICE et R. D. KATSTRA, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2669.
66 - C. K. BRADSHER et F. A. VINGIELLO, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1434.
67 - F. A. VINGIELLO et Van HOOT, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 5070.
68 - L. BONNARD, Thèse Lyon 1958.
69 - L. BARTH et J. SCHREDER, Monatsh. Chem., 1882, 3, 808.
70 - SCHMIDT et SCHULTZ, Ann. Chem., 203, 132.
71 - BARNES, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3004-8.
72 - F. UHLIG, Angew. Chem., 1954, 66, 435-6.
73 - I. R. SHERWOOD, W. SHORT et R. STANFIELD, J. Chem. Soc., 1932, p. 1832
74 - C. G. CANNON et G. B. B. M. SUTHERLAND, Spectrochim. Acta., 1950-52, 4, 3
75 - O. KRUBER, Ber., 1932, 65 B, 1382-1396.
76 - E. A. JOHNSON, J. chem. Soc., 1957, 4155-6.
77 - J. LINSK, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4257.
78 - M. WEILER, Ber., 1899, 32, 1063.

79 - J.P. KEHLSTADT, Thèse Lyon 1954, p. 71.
80 - R. CHAPURLAT, Thèse Lyon 1961, p. 93.
81 - K. ALDER, Ann. Chem., 1954, 586, 110-137.
82 - F. GOTTWALT FISCHER, O. WIEDEMANN, Wm. ROBERTSON, Ann., 1935, 520, 5270.
83 - O. WALLACH, Ann., 1911, 381, 51.
84 - O. WALLACH, Ann. Chem., 1915, 408, 185.
85 - ALLEN, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 2957.
86 - O. WALLACH., Ann. Chem., 1893, 275, 171.
87 - R. CORNUBERT et H.G. EGGERT, Bull. Soc. chim., 1954, 21, 531.
88 - K.G. CUNNINGHAM , W. DAWSON , F.S. SPRING , J. chem. Soc., 1951, 2305.
89 - R.H. REITSEMA et N.L. ALLPHIN, J. org. Chem., 1962, 27, 27.
90 - Ch. JUTZ, Ber., 1958, 91, 1867-81.
91 - YAKUTARO OKAJIMA, YAKUGAKU ZASSHI, 1959, 79, 1288-93. Chem. Abstr., 1960, 54, 4475.
92 - H. RUPE et H. SCHLOCHOFF, Ber., 1905, 38, 1499.
93 - J. DOEUVRE, Bull. Soc. chim., 1929, 43, 356.
94 - J. PIERRON, Thèse Nancy 1929.
95 - A. LAGIER, Thèse Lyon 1948.
96 - SCHOUIKINE, NIKIFOROFF, STOLIAROWA, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1937, 7, 1501 ; Bull. Soc. chim., 1938, 602 (documentation).
97 - FITTIG, Ber., 1883, 16, 373.
98 - P. LASFARGUES, Thèse Lyon 1961, p. 81.
99 - DZIEWONSKY, Bull. int. acad. polon., A, 1938, 316.
100 - KROLLPFEIFFER, Ann. Chem., 430, 161, 198, 204.
101 - BOGERT, DAVIDSON, APFELBAUM, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 959.
102 - BOGERT, Science, N.S. , 77, 289, (Mar. 17, 1933).
103 - BOGERT, DAVIDSON, J. amer. chem. Soc., 1934, 56 185.
104 - R.O. ROBLIN, D. DAVIDSON et M.T. BOGGERT, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 151.
105 - WHITMORE, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 3277 note 13.
106 - WHITMORE, Ind. Engng. Chem., 1934, 26, 94.
107 - G. DARZENS et A. LEVY, C.R. Acad. Sci., 1930, 191, 1455.
108 - D.H. HEY, J. HONEYMAN, J. Chem. Soc., 1953, 2021-5.
109 - D.H. HEY et D.S. MORRIS, J. Chem. Soc., 1948, 48.
110 - L. RUZICKA, M. MINGAZZINI, Helv. Chim. Acta, 1922, 5, 710-5.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I - Préparation d'alcoylvinylcyclohexylcarbinols et d'alcoylvinylarylcarbinols.	7
A) Bibliographie	7
B) Partie Théorique	8
C) Partie Expérimentale	8
CHAPITRE II - Application de la réaction de M.F. CARROLL aux alcoylvinylcyclohexylcarbinols et aux alcoylvinylarylcarbinols.	17
A) Bibliographie	17
B) Mécanisme de la réaction	18
C) Partie Expérimentale	19
CHAPITRE III - Préparation de dihydro-(2,5 et -4,5) biphényles par cyclodéshydratation de méthylcétones γ-éthyléniques δ-substituées.	29
I) Bibliographie	29
II) Mécanisme réactionnel	30
III) Partie théorique et résultats expérimentaux :	34
A - Utilisation du réactif de Bradsher	34
B - Utilisation de l'acide polyphosphorique	46
CHAPITRE IV - Préparation d'alcools γ-éthyléniques δ-substitués.	69
I) Mode opératoire	69
II) Résultats expérimentaux	70
CHAPITRE V - Isomérisation d'alcools secondaires γ-éthyléniques δ-substitués en cétones saturées.	75
I) Isomérisation des alcools γ-éthyléniques en série aromatique	75

Page

II) Application en série aliphatique 91
III) Mécanisme réactionnel 98
IV) Conclusions 102

CHAPITRE VI - Préparation et cyclodéshydratation d'alcools saturés - substitués. 103

Bibliographie 103
Partie théorique 104

A) Préparation d'alcools saturés -substitués 105
B) Cyclodéshydratation d'alcools saturés 109

CONCLUSIONS GENERALES 117

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX 119

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 126

TABLE DES MATIERES 131

TABLEAUX

TABLEAU I - Application de la réaction de Carroll aux alcoylvinylaryl-carbinols. 26

TABLEAU II - Action du réactif de Bradsher sur la phényl-6 heptène-5 one-2 37

TABLEAU III - Cyclodéshydratation de la phényl-6 heptène-5 one-2 (preuvesde structure) 50

TABLEAU IV - Cyclodéshydratation de cétones :

$$R''\text{-}C_6H_4\text{-}\underset{\displaystyle CH(R,R')}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

67

TABLEAU V - Réduction sélective de cétones :

$$R''\text{-}C_6H_4\text{-}\underset{\displaystyle CH(R,R')}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

74

TABLEAU VI - Structure du produit obtenu par isomérisation du phényl-6 méthyl-7 octène-5 ol-2 83

TABLEAU VII - Isomérisation d'alcools γ-éthyléniques en cétones saturées. 97

SPECTRES et CHROMATOGRAMMES.

	Page
Spectre I. R. du méthyl-3 biphényle	51
Spectres I. R. des méthyl-3 dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles	53
Chromatogrammes des diméthyl-2, 3 dihydro-(2, 5 et -4, 5) biphényles	58
Spectre I. R. du phényl-6 heptène-5 ol-2	79
Spectres I. R. de la phényl-6 heptanone-2 obtenue par isomérisation et par réduction	80
Spectre U. V. du picrate de l'isopropyl-1 éthyl-4 naphtalène	86
Spectre I. R. du méthyl-6 heptène-5 ol-2	93
Spectre I. R. de la méthyl-6 heptanone-2 obtenue par isomérisation	93
Chromatogramme du produit d'isomérisation du méthyl-6 heptène-5 ol-2 (Méthyl-6 heptanone-2)	94
Spectre I. R. du diméthyl-2, 5 tétrahydrofuranne	96
Spectre I. R. du triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne	100
Spectre I. R. de la méthyl-6 heptanone-2 (obtenue par isomérisation du triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne)	100
Chromatogramme du produit de déshydratation du phényl-6 heptanol-2	112

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

"DETECTION ET DOSAGE DES RADICAUX LIBRES EN CHIMIE ORGANIQUE PAR RESONANCE DE LEURS SPINS ELECTRONIQUES."

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. JANIN
J. CHOPIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Pour le Doyen :

l'Assesseur :

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 JUILLET 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS